

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Pseudohalogenchemie in Ionischen Flüssigkeiten –
Synthese und Charakterisierung von
Pseudohalogenido-Pnictogenverbindungen

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Sören Arlt, geb. am 10.10.1987 in Brandenburg an der Havel

Rostock, 16.02.2018

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2014 bis Juli 2017 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz, Institut für Chemie, Universität Rostock
2. Gutachter: PD Dr. Torsten Beweries, Leibniz-Institut für Katalyse, Rostock

Datum der Einreichung: 20.02.2018

Datum der Verteidigung: 19.06.2018

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 16.02.2018

.....

Sören Arlt

Danksagung

Zu großem Dank bin ich an aller erster Stelle Herrn **Prof. Dr. Axel Schulz** für das entgegengebrachte Vertrauen in diesem interessanten Forschungsthema verpflichtet, nachdem er mich zur Dissertation von außerhalb in den Arbeitskreis aufgenommen hat. Außerdem bedanke ich mich für die Anleitung in Form von wissenschaftlichen Gesprächen und der Hilfestellung beim Publizieren der Ergebnisse.

Bei Herrn **Dr. Jörg Harloff** bedanke ich mich für die Betreuung im Laboralltag, für viele Ideen und Vorschläge, die er bei Fragen oder Problemen stets parat hatte.

Den Herren **Dr. Jonas Bresien**, **Dr. Alexander Villinger** und Frau **Isabell Schicht** danke ich für das Messen und Lösen der verschiedenen Röntgenkristallstrukturen. Ein weiterer Dank gilt Jonas und Herrn **Renè Labbow** für die Einführung am Ramanspektrometer.

Ich bedanke mich bei den Mitarbeitern der Analytischen Abteilungen des Instituts für Chemie und des Leibnitz-Instituts für Katalyse. Insbesondere bei Herrn **Dr. Dirk Michalik**, Frau **Heike Borgwaldt** und Frau **Brigitte Goronzi** für verschiedene Sonderwünsche in den NMR-Spektroskopie-Messungen. Frau **Petra Duncker** und Herrn **Torsten Rathsack** danke ich für das Messen der Elementaranalysen und das Einarbeiten in diese Analysenmethode. Frau **Dr. Christine Fischer** und Frau **Sigrun Roßmeisl** gilt mein Dank für das Anfertigen der Massenspektrometrieaufnahmen.

Den Herren **Phillip Stoer** und **Henrik Müller** danke ich für die intensive Zusammenarbeit, in diesem interessanten Forschungsfeld in Form ihrer Bachelorarbeiten.

Mein herzlicher Dank gilt allen Mitgliedern des **Arbeitskreises Schulz** für das angenehme Arbeitsklima. Außerdem bedanke ich mich bei **Dr. Alrik Stoffers**, mit dem ich die meiste Zeit dieser Arbeit das Labor teilen durfte, für die gute Zusammenarbeit.

Abschließend ein besonderes Dankeschön an **alle Freunde und die Familie**. Ohne eure Unterstützung in allen Fragen des Lebens wäre ich bestimmt verloren gegangen. Meinen **Eltern und Großeltern** danke ich, dass sie immer zu mir gestanden haben und mit weisem Rat mich in meinen Entscheidungen gestärkt haben. **Sophie** danke ich für ihre Geduld, ihre Liebe, den Rückhalt und die wunderschöne Zeit in den letzten Jahren.

Allen, die mitgewirkt haben am Gelingen dieser Arbeit, ein herzliches Dankeschön!!!

Wichtig ist nicht, besser zu sein als alle anderen.

Wichtig ist, besser zu sein als du gestern warst!

Jigoro Kano

Zusammenfassung

Die vorliegende Dissertation präsentiert die Ergebnisse aus der Bestimmung von halbquantitativen Löslichkeitswerten von Salzen der Form MX und PnX_3 ($M = Na, Ag$; $Pn = As, Sb, Bi$; $X = F, Cl, Br, I$) in verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten ([BMIm][DCA], [BMIm][TCM], [BMIm][OTf], [BMIm][N(Tf)₂]). Weiterhin werden die daraus entwickelten Synthesestrategien, zur Synthese von Verbindungen der Typen PnY_3 und $[Pn_mY_n]^{0-}$ ($Pn = As, Sb, Bi$; $Y = CN, N_3, SCN$) in Ionischen Flüssigkeiten, dargestellt. In diesem Rahmen gelang es $Sb(CN)_3 \cdot 2 THF$ und $Bi(CN)_3 \cdot 2 THF$ strukturell zu charakterisieren. Die Ergebnisse bezüglich der $[Pn_mY_n]^{0-}$ -Verbindungen zeigten, dass der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten gegenüber herkömmlichen Lösemitteln wie Dichlormethan oder Acetonitril keinen erkennbaren Vorteil brachte. Ein solcher Vorteil konnte hingegen bei der Synthese von $Sb(N_3)_3$ durch Kristallisation bereits bei Raumtemperatur beobachtet werden. Bezüglich der Thiocyanatverbindungen konnten die neutralen und ionischen Verbindungen $Sb(NCS)_3$, $Sb(NCS)_3 \cdot THF$, $Bi(NCS)_3 \cdot THF$, $[PPN]_2[Sb(NCS)_5]$ und $[PPN]_2[Bi(NCS)_3(SCN)_2(THF)]$ in den häufiger verwendeten Lösemitteln wie Acetonitril oder THF synthetisiert und charakterisiert werden. Weitere Untersuchungen bezüglich der Synthese dieser Thiocyanatverbindungen in Ionischen Flüssigkeiten wurden bisher noch nicht durchgeführt.

Summary

In this thesis the results of the semi-quantitative determination of the solubility of salts of the kind MX and PnX_3 ($M = Na, Ag$; $Pn = As, Sb, Bi$; $X = F, Cl, Br, I$) in different ionic liquids ([BMIm][DCA], [BMIm][TCM], [BMIm][OTf], [BMIm][N(Tf)₂]) are presented. Furthermore, strategies for the synthesis of PnY_3 and $[Pn_mY_n]^{0-}$ in ionic liquids are shown which are based on the solubility test. In this context, it was possible to synthesize and structurally characterize $Sb(CN)_3 \cdot 2 THF$ and $Bi(CN)_3 \cdot 2 THF$. The results relating to $[Pn_mY_n]^{0-}$ compounds show that by use of ionic liquids no advantage is gained in the application against common solvents like dichloromethane or acetonitrile. However, such an advantage can be observed in the synthesis of $Sb(N_3)_3$ at room temperature. In case of the thiocyanate compounds the neutral and ionic compounds $Sb(NCS)_3$, $Sb(NCS)_3 \cdot THF$, $Bi(NCS)_3 \cdot THF$, $[PPN]_2[Sb(NCS)_5]$ and $[PPN]_2[Bi(NCS)_3(SCN)_2(THF)]$ could all be synthesized in common solvents at room temperature. Hence, no further investigations of syntheses in ionic liquids were carried out until now.

Inhalt

Verzeichnis ausgewählter synthetisierter Verbindungen	IX
Abbildungsverzeichnis	X
Abkürzungsverzeichnis	XI
Vom SI-System abweichende Einheiten	XII
1 Zielsetzung	1
2 Einleitung	2
2.1 Ionische Flüssigkeiten	2
2.2 Pseudohalogene	3
2.2.1 Cyanide	4
2.2.2 Azide	5
2.2.3 Thiocyanate	5
2.3 Pnictogene	6
2.3.1 Pnictogencyanide	6
2.3.2 Pnictogenazide	10
2.3.3 Pnictogenthio cyanate	11
3 Ergebnisse und Diskussion.....	14
3.1 Löslichkeitsversuche von MX- und PnX ₃ - Salzen (M = Na, Ag; Pn = As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, I, CN, OCN, SCN) in Ionischen Flüssigkeiten.....	14
3.2 Neutrale Pnictogenpseudohalogenide.....	25
3.2.1 Pnictogencyanide	25
3.2.2 Pnictogenazid	34
3.2.3 Pnictogenthio cyanate	36
3.3 Ionische Pnictogenpseudohalogenide.....	46
3.3.1 Synthese und Charakterisierung wichtiger Edukte des Typs [WCC]Y (Y= CN, SCN)	46
3.3.2 Die schwereren Pnictogencyanide	50
3.3.3 Ein Azarsolid-Ring	50

3.3.4 NMR-spektroskopische-Versuche mit $\text{P}(\text{CN})_3$ in ILs.....	52
3.3.5 Pnictogenthiocyanate	54
4 Zusammenfassung und Ausblick	63
5 Anhang	65
5.1 Arbeitstechnik.....	65
5.2 Analysenmethoden	67
5.3 Durchführung der Löslichkeitsversuche.....	69
5.4 Darstellung der Verbindungen.....	72
5.4.1 Darstellung von $[\text{BMIm}][\text{Sb}(\text{CN})_3(\text{OTf})]$ (4)	72
5.4.2 Darstellung von THF stabilisiertem Antimontricyanid (5).....	72
5.4.3 Darstellung von THF stabilisiertem Bismuttricyanid (6)	73
5.4.4 Darstellung von Antimontriazid (7).....	74
5.4.5 Darstellung von Antimontrithiocyanat (8a) / stabilisiert mit THF (8b)	74
5.4.6 Darstellung von THF stabilisiertem Bismuttrithiocyanat (9)	75
5.4.7 Darstellung von $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (10)	76
5.4.8 Darstellung von $[\text{PPN}]\text{CN}$ (11).....	77
5.4.9 Darstellung von $[\text{PPN}]\text{SCN}$ (12)	77
5.4.10 Darstellung von $[\text{PPN}][\text{H}(\text{NCS})_2]$ (13)	78
5.4.11 Darstellung von $[\text{PPN}][\text{Sb}(\text{NCS})_5]$ (14).....	79
5.4.12 Darstellung von $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_2(\text{THF})]$ (15).....	80
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	81
5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen	87
6 Literaturverzeichnis	106

Verzeichnis ausgewählter synthetisierter Verbindungen

Nr.	Name	Formel
1	Natriumacetat	Na[OAc]
2	Tris(1-butyl-3-methyl-imidazolium)-hexa- μ -iodo-hexaiodo-tribismutat(III)	[BMIm] ₃ [BiI ₁₂]
3	Bis(1-butyl-3-methyl-imidazolium)-tetra- μ -iodo-heptaiodo-tribismutat(III)	[BMIm] ₂ [BiI ₁₁]
4	(1-Butyl-3-methyl-imidazolium)-tricyanido-triflatoantimonat(III)	[BMIm][Sb(CN) ₃ (OTf)]
5	Antimontricyanid	Sb(CN) ₃ ·2 THF
6	Bismuttricyanid	Bi(CN) ₃ ·2 THF
7	Antimontriazid	Sb(N ₃) ₃
8a	Antimontrithiocyanat	Sb(NCS) ₃
8b		Sb(NCS) ₃ ·THF
9	Bismuttrithiocyanat	Bi(NCS) ₃ ·THF
10	Tetraphenylphosphonium-cyanid	[PPh ₄]CN
11	Bis(triphenylphosphin)iminium-cyanid	[PPN]CN
12a	Bis(triphenylphosphin)iminium -thiocyanat	[PPN]SCN
12b		[PPN]SCN·THF
13	Bis(triphenylphosphin)iminium -wasserstoffdiisothiocyanat	[PPN][H(NCS) ₂]
14	Bis(bis(triphenylphosphin)iminium)-pentathiocyanatoantimonat(III)	[PPN] ₂ [Sb(NCS) ₅]
15	Bis(bis(triphenylphosphin)iminium)-triisothiocyanato-dithiocyanat(tetrahydrofran)antimonat(III)	[PPN] ₂ [Bi(NCS) ₃ (SCN) ₂ (THF)]

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kationen und Anionen, die zur Bildung von ILs geeignet sind.	2
Abbildung 2: Links: Umgebung des Natriums in der Struktur von 1 . Rechts: Umgebung des Acetats in der Struktur von 1	20
Abbildung 3: Molekülstruktur des Anions von $[\text{BMIm}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$	21
Abbildung 4: Struktur zweier interagierender Anionen der Verbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$	22
Abbildung 5: Ball-and-Stick-Darstellung des Anions in der Verbindung $[\text{BMIm}][\text{Sb}(\text{CN})_3(\text{OTf})]$	26
Abbildung 6: Ball-and-Stick-Darstellung der $\text{OTf-Sb}(\text{CN})_3\text{-OTf}$ - Kette.	27
Abbildung 7: Struktur von $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$	28
Abbildung 8: ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ mit THF-Verschiebung.	29
Abbildung 9: TGA-Aufnahme der Verbindung $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$	30
Abbildung 10: Ball and Stick-Darstellung der Kettenstrukturen der Verbindung $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$	31
Abbildung 11: Struktur von $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$	32
Abbildung 12: links: Molekülstruktur von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$. Rechts: Ball and Stick Darstellung von vier Elementarzellen der Verbindung 7 entlang der <i>c</i> -Achse.	35
Abbildung 13: Elementarzelle von 8a entlang der <i>c</i> -Achse.	37
Abbildung 14: Koordinationssphäre des Antimons in der Verbindung $\text{Sb}(\text{NCS})_3$	38
Abbildung 15: Koordinationssphäre und Molekülstruktur der Verbindung $\text{Sb}(\text{NCS})_3 \cdot \text{THF}$	39
Abbildung 16: Infrarot-(oben) und Raman-Spektrum(unten) der Verbindung 8b	40
Abbildung 17: Struktur von $\text{Bi}(\text{NCS})_3 \cdot \text{THF}$	42
Abbildung 18: Infrarot- (oben) und Raman-Spektrum (unten) der Verbindung 9	43
Abbildung 19: TGA Untersuchung der Verbindung $\text{Bi}(\text{NCS})_3 \cdot \text{THF}$	44
Abbildung 20: Elementarzelle von 13 in Richtung <i>b</i> -Achse.	48
Abbildung 21: Struktur des wasserstoffverbrückten Thiocyanats 13	48
Abbildung 22: Vergleich der Raman-Spektren von $[\text{PPN}]\text{Cl}$, $[\text{PPN}]\text{SCN}$ und $[\text{PPN}][\text{H}(\text{SCN})_2]$	49
Abbildung 23: Struktur des Anions 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolid.	51
Abbildung 24: Tieftemperatur ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte von $\text{P}(\text{CN})_3$ und $[\text{PPH}_4]\text{CN}$ in der IL $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$	53
Abbildung 25: ^{31}P -NMR-Spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit freiem N_3^- in einer IL.	54
Abbildung 26: ^{13}C -IG-NMR Spektrum der Verbindung $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{NCS})_5]$	55
Abbildung 27: Vier gefüllte Elementarzellen von 14 mit Blickrichtung entlang der <i>c</i> -Achse. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.	56
Abbildung 28: Molekülstruktur des Anions $[\text{Sb}(\text{NCS})_5]^{2-}$	57
Abbildung 29: Gegenüberstellung der Raman-Spektren von $[\text{PPN}]\text{Cl}$ und $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{NCS})_5]$	59
Abbildung 30: Elementarzellen der Verbindung 15 betrachtet entlang der <i>b</i> -Achse.	59
Abbildung 31: Molekülstruktur des Anions $[\text{Bi}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_2(\text{THF})]^{2-}$	60
Abbildung 32: Vergleich der Raman-Spektren von $[\text{PPN}]\text{Cl}$ und $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_2(\text{THF})]$	61

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	MHz	Megahertz
ATR	<i>Attenuated Total Reflection</i> (abgeschwächte Totalreflexion)	MS	Massenspektrometrie
ber.	berechnet	NMR	<i>Nuclear Magnetic Resonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
[BMIm] ⁺	1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium-Kation	N(Tf) ₂	Bis(trifluoromethylsulfuryl)imid
br.	broad/ breit	o	<i>ortho</i>
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
d	Dublett (NMR)	p	<i>para</i>
dd	Dublett eines Dubletts (NMR)	Ph	Phenyl
DCA	Dicyanamid	Pn	Pnictogen (Element der 15. Gruppe)
DMSO	Dimethylsulfoxid	ppm	parts per million
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	[PPN] ⁺	μ-Nitrido-bis(triphenylphosphan) - Kation
EA	Elementaranalyse	q	Quartett (NMR)
EI	Elektronenstoßionisation	quin	Quintett (NMR)
[EMIm] ⁺	1-Ethyl-3-Methyl-Imidazolium-Kation	RT	Raumtemperatur
Et	Ethyl	RTIL	room temperature ionic liquid (bei Raumtemperatur flüssige Ionische Flüssigkeit)
ex.	excess / Überschuss	s	<i>strong</i> (IR), Singulett (NMR)
gef.	gefunden	Schmp.	Schmelzpunkt
Hal.	Halogenid(e)	sext	Sextett (NMR)
i	<i>ipso</i> (NMR)	t	Triplett (NMR)
IG	<i>Inverse Gated</i> (NMR)	Tab.	Tabelle
IL	Ionic Liquid / Ionische Flüssigkeiten	TCM	Tricyanmethanid
Im	Imidazol	theo.	theoretisch
IR	Infrarot	TGA	Thermogravimetrische Analyse
J	Kopplungskonstante	THF	Tetrahydrofuran
m	<i>medium</i> (IR), <i>meta</i> (NMR), Multiplett (NMR)	w	<i>weak</i> (IR)
Me	Methyl	[WCC] ⁺	Weakly Coordinating Cation - Schwach koordinierendes Kation

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Leistung	mW	Milliwatt	$1 \text{ mW} = 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
Wärmemenge	kJ	Kilojoule	$1 \text{ kJ} = 10^3 \text{ m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollten Synthesestrategien zur Darstellung von Verbindungen des Typs PnY_3 bzw. $[\text{Pn}_m\text{Y}_n]^{o-}$ in ionischen Flüssigkeiten entwickelt und durchgeführt werden. Dazu sollten in einem ersten Schritt die Löslichkeiten und das Verhalten verschiedener Halogensalze untersucht werden. In solchen semiquantitativen Löslichkeitsversuchen mittels einer gravimetrischen Methode lag ein besonderes Augenmerk auf den schwereren Pnictogenhalogeniden, welche sich als Ausgangsverbindungen eignen.

Anschließend sollten auf diesen Ergebnissen aufbauend erste Syntheserouten zu Verbindungen des Typs PnY_3 und $[\text{Pn}_m\text{Y}_n]^{o-}$ entwickelt werden. So konnten Salzmetathesen in anderen Versuchen von iodidhaltigen Verbindungen mit dem entsprechenden pseudohalogenhaltigen Silbersalz AgX ($\text{X} = \text{CN}, \text{N}_3, \text{SCN}$) erfolgreich genutzt werden, um Pseudohalogene in die Verbindung einzubringen. Eine weitere, bereits genutzte Vorgehensweise war die Umsetzung der fluoridhaltigen Verbindung mit dem entsprechenden Trimethylsilyl-Pseudohalogen, welches zur Bildung des gasförmigen Trimethylsilylfluorid führt. Dieses kann anschließend durch einen Gasaustausch entfernt werden. Ein Vorteil dieser Variante ist, dass sich das Gleichgewicht der Reaktion durch Entfernen des Gases leicht auf die Seite der Produkte verschieben lässt. Der Fokus der Arbeit sollte verstärkt auf den Pseudohalogeniden Cyanid, Azid und Thiocyanat und bei den Pnictogenen auf Antimon und Bismut liegen.

Die synthetisierten neuen Verbindungen sollten mit schwingungsspektroskopischen Methoden wie Raman- und Infrarotspektroskopie, mit Kernresonanzspektroskopie in Lösung, mit thermogravimetrischen Methoden (TGA/DSC) sowie mit Röntgeneinkristallstrukturanalysen, Elementaranalysen, Schmelzpunktbestimmungen und Massenspektrometrie vollständig charakterisiert werden.

2 Einleitung

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Eine Ionische Flüssigkeit wird als Salz mit einem Schmelzpunkt unter 100 °C definiert.^[1] Diese Salze sind meistens aus einem großen, delokalsierenden, organischen Kation und organischen oder anorganischen Anionen aufgebaut (Abbildung 1).

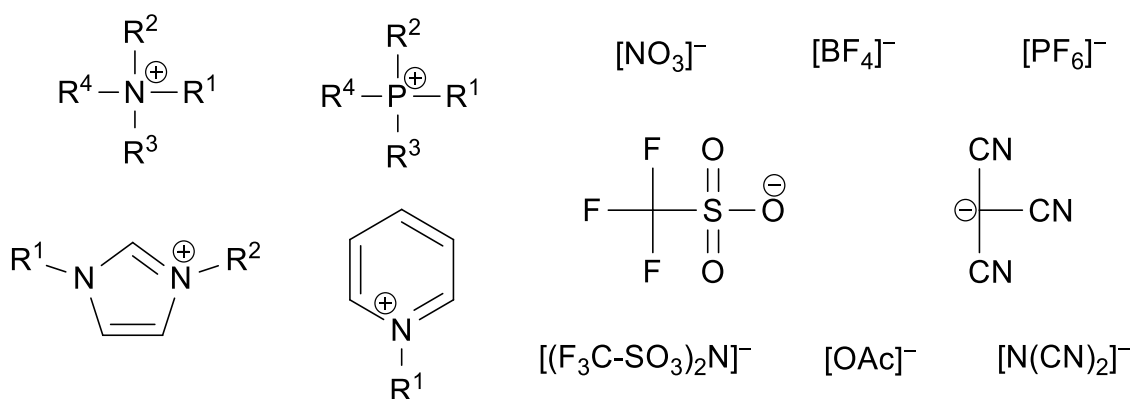


Abbildung 1: Kationen und Anionen, die zur Bildung von ILs geeignet sind.

Historisch stammen die ersten Beschreibungen Ionischer Flüssigkeiten aus der Mitte des 19. Jahrhunderts, als ein rotes, öliges Nebenprodukt bei Friedel-Craft-Reaktionen beobachtet wurde.^[2] Dieses Öl konnte erst mit der Entwicklung der magnetischen Kernresonanzspektroskopie zur Mitte des 20. Jahrhunderts als Salz und damit als Ionische Flüssigkeit identifiziert werden.^[2] Bereits 1914 beschrieb Paul Walden mit $[NH_3Et]NO_3$ die Synthese der ersten RTIL, einer bereits bei Raumtemperatur flüssigen Ionischen Flüssigkeit (ILs).^[3] Der nächste größere Entwicklungsschritt erfolgte 1948 in der Beschreibung der ersten Ionischen Flüssigkeit mit Tetrachloridoaluminat-Anionen.^[4] In den 1960er Jahren etablierte Major Dr. Lowell King an der *Air Force Academy* ein Forschungsprogramm zur Untersuchung der Elektrolyte für thermische Batterien. Im Rahmen dieses Projektes sollte die Temperatur für die Batterien herabgesetzt werden. Daher wurde in der Literatur nach Alternativen gesucht. Mit Pyridinium Tetrachloridoaluminat konnte eine solche gefunden werden und schließlich zu den heute verbreiteten imidazolbasierten Ionischen Flüssigkeiten weiterentwickelt werden.^[5]

Die Möglichkeit, die organischen Kationen mit unterschiedlichen Anionen zu kombinieren, führt zu einer riesigen Anzahl möglicher Ionischer Flüssigkeiten. Diese Anzahl kann noch

größer werden, da die organischen Kationen mit unterschiedlichen funktionellen Gruppen oder Gruppen mit unterschiedlich großem sterischen Effekt synthetisiert werden können. Dies ist auch die Ursache dafür, dass Ionische Flüssigkeiten oft als "Designer Lösemittel" bezeichnet werden, da entsprechend den benötigten Anforderungen das Lösemittel maßgeschneidert werden kann. Das führt dazu, dass die Eigenschaften etwas variieren. Im Allgemeinen sind ILs dafür bekannt, dass sie einen sehr geringen Dampfdruck haben. Die Delokalisierung der Ladung und der meist asymmetrische Aufbau der Kationen und Anionen ermöglichen die niedrigen Schmelzpunkte dieser Verbindungen. Die ILs besitzen einen großen Temperaturbereich, in dem sie sich im flüssigen Aggregatzustand befinden. Infolgedessen besteht ein ebenso großer Bereich für den Einsatz dieser ILs. ILs finden bereits in verschiedenen Bereichen Anwendung, beispielsweise als Speichermedien für Gase oder als Elektrolyt in Solarzellen.^[6,7] Die erste, kommerzielle Anwendung ist der BASIL-Prozess, welcher seit 2002 betrieben wird.^[6,8]

2.2 Pseudohalogene

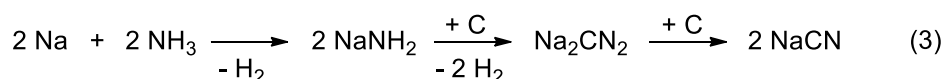
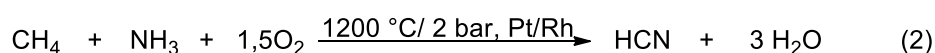
Der Name Pseudohalogene beschreibt eine Stoffklasse, die ein ähnliches Verhalten wie Halogenide aufweisen. Dieses Konzept wurde erstmals 1925 von Birckenbach und Kellermann formuliert und in den folgenden Jahren konnten verschiedene Experimente belegen, dass Eigenschaften, die von Halogeniden gezeigt werden, auch bei Pseudohalogeniden (Y) beobachtet werden können (Tabelle 1).^[9–11] Zu diesen Eigenschaften gehören die Bildung stark gebundener Radikale $Y\cdot$, das Bilden von einfach negativ geladenen Anionen der Form Y^- oder das Bilden von Wasserstoffsäuren der Form HY , sowie die Bildung schwer löslicher Salze mit Silber, Blei, Quecksilber oder Kupfer(I). Von den neutralen Dihalogenverbindungen bekannte Disproportionierungsreaktionen in Wasser sind ebenso zu beobachten, wie die Addition solcher Dipseudohalogenverbindungen an Doppelbindungen. Für die Halogene ist bekannt, dass sie ähnlich den Dihalogenverbindungen Interhalogenverbindungen zwischen verschiedenen Halogenen bilden können. Diese können von Pseudohalogenen in Form von Interpseudohalogenverbindungen gebildet werden. Verbindungen, die diese Eigenschaften teilweise zeigen, sind zum Beispiel die Anionen Cyanid (CN^-), Cyanat (OCN^-), Thiocyanat (SCN^-) und Azid (N_3^-). Ein gemeinsames Merkmal dieser Anionen ist, dass sie linear sind. Sie können somit als klassische, lineare Pseudohalogenide bezeichnet werden. Wie bereits angedeutet müssen, für einzelne Verbindungen nicht alle aufgeführten Eigenschaften nachgewiesen bzw. bekannt sein.^[12]

Tabelle 1: Eigenschaften des Pseudohalogenkonzepts.

	Halogen (X)	Pseudohalogen (Y)
Radikal-Bildung	X·	Y·
Einfach geladene Anionen	X ⁻	Y ⁻
Wasserstoffsäuren	HX	HY
Schwerlösliche Salze	M(X) _n	M(Y) _n
Di(pseudo)halogenverbindungen	X–X	Y–Y
Inter(pseudo)halogenverbindungen		X–Y

2.2.1 Cyanide

Cyanide sind Salze der Blausäure in der anorganischen Chemie und Nitrile in der organischen Chemie. In beiden Fällen sind es Reste der Blausäure, welche bereits in geringen Mengen tödlich giftig ist. Blausäure lässt sich durch das Degussa-Verfahren oder das Andrussow-Verfahren herstellen (Schema 1). Das Salz Natriumcyanid, welches technische Anwendung in der Cyanidlaugerei zur Gewinnung von Gold und Silber findet, lässt sich im Castner-Keller-Verfahren herstellen.



Schema 1: Technische Darstellung von Blausäure nach dem Degussa-Verfahren (1) bzw. dem Andrussow-Verfahren (2) und von Natriumcyanid im Castner-Keller-Verfahren (3).

Der Name "Cyanid" geht auf das griechische Wort "*kyanos*" zurück, welches "Blau" bedeutet. Der Ursprung dafür liegt in der blauen Färbung der bekannten Eisen-Cyanid-Verbindung Berliner Blau, auch Turnbolls-Blau genannt.^[13]

2.2.2 Azide

Azide werden Substanzen genannt, die Salze oder Reste der Stickstoffwasserstoffsäure sind. Sie weisen als Anion die Formel N_3^- auf, sind isoelektronisch zum Kohlenstoffdioxid und wie die Cyanide giftig. Abweichend von anderen Pseudohalogenen ist ein Dimer N_6 als Pseudohalogen nicht bekannt. Gefährlich ist diese Klasse an Verbindungen aufgrund der thermischen Zersetzlichkeit von Metall- oder Nichtmetallaziden, was leicht zu Explosionen führen kann. Im Allgemeinen lassen sich Azide durch Umsetzen von Stickstoffwasserstoffsäure mit Metallhydriden oder Organylmethylverbindungen darstellen. In der Technik wird Distickstoffoxid mit Natriumamid zu Natriumazid und Wasser umgesetzt. Anwendung finden solche Alkali-azide MN_3 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) in der Synthese anderer Elementazide, zum Beispiel in der Darstellung des Schwermetallazids $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ für die Sprengstofftechnik.^[13]

2.2.3 Thiocyanate

Thiocyanate sind auch unter dem Namen Rhodanide bekannt und haben die Formel SCN^- als Anion. Sie sind die konjugierte Base zur entsprechenden Rhodanwasserstoffsäure. Dabei stammt der Name vom griechischen "*rhodos*" für die Farbe "Rot" ab, welche wiederum auf die Farbe der blutroten Verbindungen Eisen(III)thiocyanat zurückgeht. Das Thiocyanat zeigt die für Pseudohalogenide typische Eigenschaft der Bildung schwerlöslicher Salze mit verschiedenen Metallen wie Kupfer, Silber, Quecksilber oder Blei. Da beim Thiocyanat sowohl eine Koordination über das Schwefelatom als auch über das Stickstoffatom möglich ist, spielt dieses Anion auch in verschiedenen biologischen Prozessen eine wichtige Rolle. Interessant ist auch die reversible Farbänderung der Alkalithiocyanate beim Erhitzen. Im Gegensatz zu den Cyaniden weisen die Thiocyanate keine vergleichbare Giftigkeit auf. Thiocyanate lassen sich durch Umsetzen von Cyaniden mit Schwefel darstellen. Durch anschließende Metathesereaktionen von diesen meist Alkalithiocyanaten mit Alkylhalogeniden führt zu organischen Thiocyanaten.^[13,14]

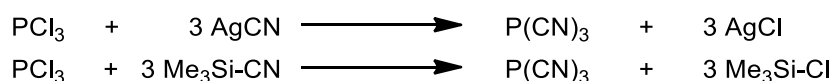
2.3 Pnictogene

Pnictogene umfassen mit den Elementen Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Bismut die 15. Gruppe im Periodensystem der Elemente. Der Name leitet sich vom griechischen Wort für "Ersticken", "pnicos", ab. Diese Gruppe wird auch Stickstoffgruppe oder die Pentele genannt.^[13] Alle Elemente dieser Gruppe können Verbindungen mit Wasserstoff, Halogenen, Sauerstoff oder Schwefel eingehen.^[13] Für diese Arbeit waren die Pseudohalogen-Verbindungen von besonderem Interesse.

2.3.1 Pnictogencyanide

Neutralverbindungen

Bereits 1863 veröffentlichten H. Hübner und G. Werhahne eine direkte Synthese von Phosphortrichlorid mit drei Äquivalenten Silbercyanid in einer abgeschmolzenen Glasampulle in Chloroform bei 120–140 °C zum "Cyanphosphor", dem Phosphortricyanid.^[15] Ein alternativer, einfacher Reaktionsweg besteht in der Umsetzung der beiden Flüssigkeiten Trimethylsilylcyanid und Phosphortrichlorid oder in der Nutzung anderer Lösungsmittel (Schema 2).^[16]

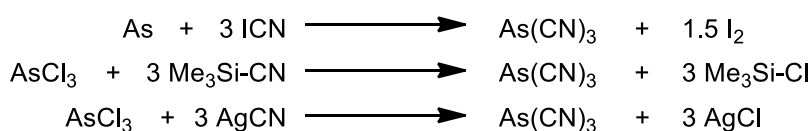


Schema 2: Darstellung von Phosphortricyanid.

Phosphortricyanid ist eine farblose, feste, hydrolyseempfindliche Substanz, dessen Molekülstruktur 1964 von K. Emerson und D. Bitton erstmals beschrieben wurde.^[17]

Bereits 1930 beschrieben H. Gall und J. Schüppen eine Reaktion von Phosphortricyanid mit Dicyan, in deren Folge *in situ* Phosphorpentacyanid als Beispiel der Oxidationsstufe +V durch Kristallauflösung bei -39.5 °C beobachtet werden konnte.^[18] Weitere Versuche zeigten ein Gleichgewicht von Phosphorpentacyanid mit Phosphortricyanid und Dicyan, welches sich bei Raumtemperatur auf der Seite von Phosphortricyanid befindet.^[18]

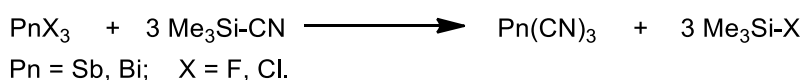
Arsentricyanid wurde erstmals 1892 von E. Guenez in einer Umsetzung von elementarem Arsen mit Iodcyan dargestellt.^[19] Weitere Synthesemöglichkeiten bestehen wie bei den Phosphorverbindungen in der Umsetzung von Arsentrichlorid mit jeweils drei Äquivalenten an Trimethylsilylcyanid oder Silbercyanid (Schema 3).^[16]



Schema 3: Varianten zur Darstellung von Arsentricyanid.

Bereits 1963, ein Jahr vor der Veröffentlichung der Molekülstruktur von Phosphortricyanid, publizierten K. Emerson und D. Britton die Molekülstruktur von Arsentricyanid.^[20] 2016 wurde diese bereits bekannte Struktur von der Gruppe von K. O. Christe erneut veröffentlicht und diskutiert.^[21] Beide publizierten Strukturen weisen die gleiche Raumgruppe, Elementarzelle und Konnektivität auf. Es wird die gleiche Modifikation von Arsentricyanid beschrieben. Während in der Publikation von Christe *et al.* alle Arsen-Kohlenstoff-Bindungen gleich lang sind, werden in der älteren Publikation von Emerson und Britton unterschiedliche Bindungslängen beschrieben. In der anschließenden Diskussion werden diese jedoch auf die Messungenauigkeit zurückgeführt und geschlussfolgert, dass die Bindungslängen in der realen Struktur, wie von Christe dargestellt, alle gleich lang sind. Es ist daher kein Unterschied zwischen den beiden publizierten Strukturen zu erkennen.

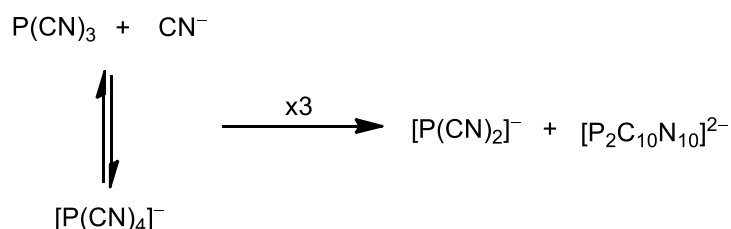
Antimonttricyanid bzw. Bismuttricyanid lassen sich nach T. A. Bither *et al.* durch eine Reaktion von Antimonttrichlorid bzw. Bismuttrichlorid mit Trimethylsilylcyanid synthetisieren (Schema 4).^[16] Die Charakterisierung der Verbindungen beschränkte sich jedoch auf die Elementaranalyse und Zersetzungstemperaturen.^[16] Alrik Stoffers konnte im Rahmen seiner Doktorarbeit zeigen, dass das Einsetzen der Fluoride als Ausgangsverbindungen zu ähnlichen Ergebnissen führt.^[22] Aufgrund der geringen Löslichkeit der Produkte in verschiedenen Lösungsmitteln wurde von einem Polymer-Charakter ausgegangen. Diese Beobachtung wurde durch computerchemische Rechnungen der Gruppe um Dronskowski 2014 belegt.^[23]



Schema 4: Synthese von Antimontri- bzw. Bismuttricyanid.

Anionische Verbindungen

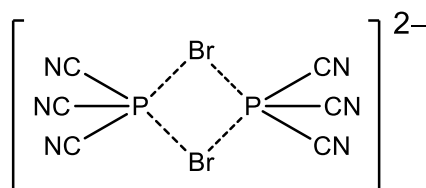
In der Literatur sind einige cyanidhaltige, anionische Verbindungen mit Phosphor bekannt. Eine der einfachsten Verbindungen ist das Dicyanphosphid, dem Homologen zum Dicyanamid. Das Dicyanphosphid lässt sich in einer Umsetzung von Phosphortricyanid mit Natrium-[18]Krone-6-diethylphosphit herstellen und kristallin isolieren.^[24] In einer ähnlichen Reaktion von Phosphortricyanid und Kaliumcyanid wurde 1980 von C. Wilkie und R. Parry die Addition des Cyanids an den Phosphor und die Bildung und Isolierung des Anions $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ als Kaliumsalz beschrieben.^[25] 1985 widerlegte die Gruppe um Schmidpeter die Isolierung.^[26] Sie konnten mit Hilfe der ^{31}P -NMR-Spektroskopie die Bildung des Anions $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ zeigen,^[26] beobachteten aber schnell einen reduktiven Zerfall in Dicyanphosphid und ein weiteres "ungewöhnliches" Anion dem $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ (Schema 5).^[26]



Schema 5: Bildung von Dicyanphosphid und das "ungewöhnliche" Anion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$.

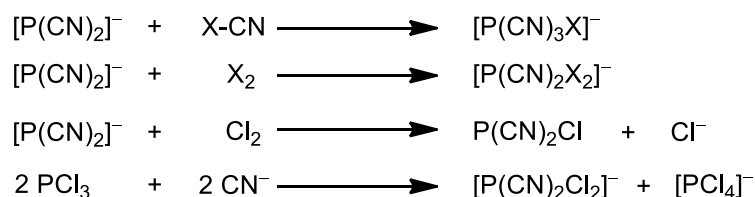
Eine weitere Variante zur Synthese des Dicyanphosphids ist die Reaktion von weißem Phosphor mit Kaliumcyanid und [18]Krone-6-ether, welche neben dem Dicyanphosphid andere Polyphosphide zum Beispiel $[\text{P}_{15}]^-$ liefert.^[27]

Neben diesen homoleptischen Cyanidverbindungen ermöglicht der Lewis-saure Charakter des Phosphors die Addition von Halogeniden.^[28–30] Phosphortricyanid reagiert mit Kaliumchlorid zum Anion $[\text{PCl}(\text{CN})_3]^-$, während bei einer analogen Reaktion mit Kaliumfluorid nur Dicyanphosphid beobachtet werden konnte.^[28] Ähnliche Reaktionen konnten auch mit Bromid und Iodid beobachtet werden. Interessant in diesen beiden Fällen ist die Bildung verbrückter Dimere der Art $[\text{P}(\text{CN})_3\text{X}]_2^{2-}$ ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$) (Schema 6).^[30]



Schema 6: Verbrückte Verbindung $[\text{P}(\text{CN})_3\text{Br}]_2^{2-}$.

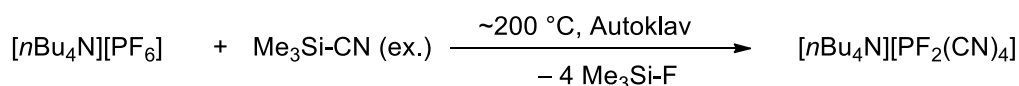
Weitere gemischte cyanidhaltige Verbindungen mit Phosphor in der Oxidationsstufe +III lassen sich durch Reaktionen von Dicyanphosphid oder Phosphortrichlorid nach Schema 7 erhalten.



Schema 7: Verschiedene Umsetzungen von Dicyanphosphid und die Syntheseroute zu $[\text{P}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ (X = Br, I).

Die Bromid-Verbindung $[\text{P}(\text{CN})_2\text{Br}_2]^-$ ist strukturell charakterisiert, während für die Chlorid- und Iodid-Verbindungen nur NMR-spektroskopische Belege vorhanden sind.^[29] Hinzu kommt, dass für die chloridhaltige Verbindung die einfache Addition von Cl_2 an Phosphortricyanid nicht funktioniert.^[31] Es entstehen Phosphordicyanchlorid und freies Chlorid. Eine Umsetzung von Phosphortrichlorid mit zwei Äquivalenten Cyanid führt hingegen zum angestrebten $[\text{P}(\text{CN})_2\text{Cl}_2]^-$ Anion.^[28]

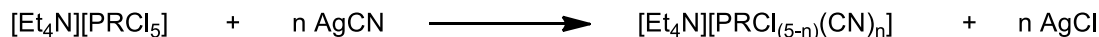
Neben den formal dreiwertigen Phosphorverbindungen gibt es auch die Verbindungen des formal fünfwertigen Phosphors. Das „reine“ Hexacyanidophosphat ist nicht literaturbekannt, eine Vielzahl gemischter Derivate hingegen schon. 1967 beschrieb H. W. Roesky mit $[\text{PCl}_4(\text{CN})_2]^-$, ausgehend vom Phosphorpentachlorid, als erster solch ein gemischtes Derivat.^[32] In den folgenden Jahren wurden verschiedene Verbindungen des Typs $[\text{PF}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ und $[\text{PCl}_{(6-n)}(\text{CN})_n]^-$ mit $n = 1-3$ auf unterschiedliche Art synthetisiert.^[33,34] Unsere Arbeitsgruppe konnte ebenfalls zur Charakterisierung einiger dieser Verbindungen beitragen. So konnten durch Auswahl geeigneter Lewis-saurer Katalysatoren selektiv die einfach-, zweifach- oder dreifach-substituierten Cyanid-Verbindungen synthetisiert werden.^[35] Anschließend ist es gelungen, das unbekannte Anion $[\text{cis-PF}_2(\text{CN})_4]^-$ in einer Autoklavenreaktion zu synthetisieren und zu charakterisieren (Schema 8).^[36]



Schema 8: Bildung des Anions $[\text{PF}_2(\text{CN})_4]^-$.

Verbindungen des Phosphors, die cyanidhaltig sind und organische Reste tragen, sind eine weitere Klasse an Anionen. Ihre Synthese kann in einer Austauschreaktion der Halogenverbindung mit Silbercyanid erfolgen.^[37,38] Je nach gewähltem organischen Rest und

dessen Eigenschaften ist ein vollständiger oder nur teilweiser Austausch möglich (Schema 9).^[37,38]



Schema 9: Bildung von $[\text{PRCl}_{(5-n)}(\text{CN})_n]^-$ ($n = 1-5$; $R = \text{Me, Et, Ph, C}_6\text{F}_5, \text{CCl}_3$).

Für die schwereren Pnictogene Arsen, Antimon und Bismut sind nur wenige anionische Verbindungen bekannt, die das Cyanid-Anion enthalten. Bis vor kurzem war nur eine „reine“ Cyanid-Verbindung in der Literatur bekannt. Das Anion $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^-$ wurde von F. Renz 2009 beschrieben, jedoch ist aufgrund unzureichender Charakterisierung der Nachweis bzw. die Synthese zu hinterfragen.^[39] Insbesondere, da in der Dissertationsarbeit von Alrik Stoffers gezeigt werden konnte, dass trotz unterschiedlicher Reaktionsansätze und Synthesestrategien die Ergebnisse nicht reproduziert werden konnten.^[22] Kürzlich konnten weitere homoleptische, cyanidhaltige Anionen $[\text{Sb}(\text{CN})_5]^{2-}$, $[\text{Bi}(\text{CN})_5]^{2-}$ und $[\text{Bi}_2(\text{CN})_{11}]^{5-}$ synthetisiert und charakterisiert werden.^[40]

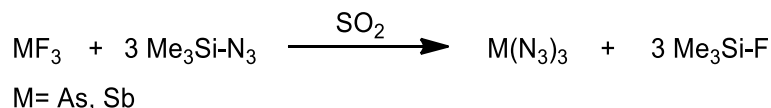
Für gemischte bzw. nur teilweise substituierte cyanidhaltige Anionen, die Arsen, Antimon oder Bismut enthalten, sind ebenfalls nur einige wenige Verbindungen literaturbekannt, beispielsweise die ^{19}F -NMR-spektroskopischen Untersuchung des $[\text{AsF}_5(\text{CN})]^-$ von P. J. Chevrier und S. Brownstein.^[41] Von U. Müller wurde die Synthese von $[\text{SbCl}_5(\text{CN})]^-$ durch eine Umsetzung von SbCl_5 mit Natrium- oder Kaliumcyanid in Schwefeldioxid als Lösungsmittel beschrieben.^[42] M. K. Rastogi zeigte die Bildung von $\text{K}_2[\text{SbCl}_3(\text{CN})_2]$ und T. Allman die Synthese von $[\text{Ph}_2\text{Bi}(\text{CN})_2]^-$ Anionen.^[43,44]

2.3.2 Pnictogenazide

Neutralverbindungen

Phosphortriazid wurde erstmals in den Untersuchungen von W. Buder und A. Schmidt im Jahre 1979 beschrieben.^[45] Aufgrund der schwierigen Handhabung konnte eine strukturelle Charakterisierung bisher nicht erreicht werden, nur theoretische Daten wurden dazu veröffentlicht.^[46] Die erste Beschreibung des Arsentriazids gelang 1995 der Gruppe um Klapötke *et al.*^[47] Jedoch fehlten auch in diesem Fall zunächst strukturelle Daten. 2004 gelang es Christe und seinen Mitarbeitern, die Strukturen des thermisch instabilen Arsentriazids und

Antimontriazids zu beschreiben.^[48] Sie wurden in einer Reaktion der jeweiligen Pnictogenfluoride mit Trimethylsilylazid in Schwefeldioxid als Lösungsmittel dargestellt (Schema 10).



Schema 10: Darstellung von Arsen- und Antimontriazid.

Aus den dabei entstehenden, bereits explosiven Rohprodukten werden durch Sublimation im Vakuum und im Falle des Antimontriazids mit zusätzlichen Temperaturen von 100 - 110 °C Kristalle erhalten.^[48] Unserer Arbeitsgruppe war es 2010 gelungen, das noch fehlende schwere Pnictogenazid Bismuttriazid zu synthetisieren und strukturell zu charakterisieren.^[49] Aufgrund der erhaltenen Daten wurde eine Fehlordnung angenommen, was in der Folge zu einer ausführlichen Diskussion mit der Gruppe um Christie *et al.* führte.^[50,51]

Ionische Pnictogenazid-Verbindungen

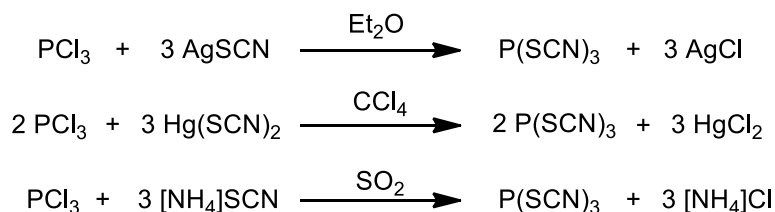
Die erste Polyazid-Verbindung der Pnictogene ist das Hexaazidophosphat, welches Roesky bereits 1967 darstellte.^[52] Die schwereren Verbindungen dieses Typs $[\text{Pn}^{\text{V}}(\text{N}_3)_6]^-$ (Pn = As, Sb, Bi) von Anionen sind ebenfalls alle bekannt und von unterschiedlichen Gruppen strukturell charakterisiert worden.^[49,53,54] Neben den formal fünfwertigen Pnictogenanionen gibt es ähnliche, binäre Verbindungen mit den dreiwertigen Pnictogenen. Dazu seien hier die von unserer Arbeitsgruppe strukturell charakterisierten Anionen $[\text{As}(\text{N}_3)_4]^-$, $[\text{Sb}(\text{N}_3)_4]^-$ und $[\text{Bi}(\text{N}_3)_4]^-$ erwähnt.^[49,55]

2.3.3 Pnictogenthiocyanate

Neutralverbindungen

Bereits 1872 setzte Lössner Phosphortrichlorid mit Kaliumthiocyanat in alkoholhaltiger Lösung um.^[56] Diese Reaktion wurde 1902 von Dixon wieder aufgegriffen um das Verhalten von Phosphortrithiocyanat mit Alkohol zu untersuchen.^[57] Bis heute wurden erfolgreich verschiedene Synthesewege zum Phosphortrithiocyanat durchgeführt. Ein gemeinsames

Merkmal ist, dass Phosphortrichlorid mit beispielsweise Silber-, Quecksilber- oder Ammoniumthiocyanat umgesetzt wird (Schema 11).^[18,58]



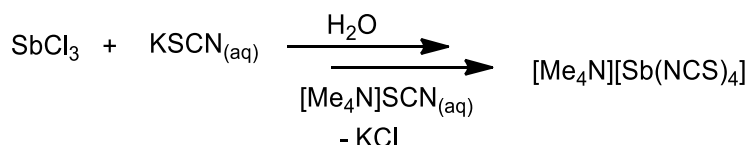
Schema 11: Darstellungsvarianten von Phosphortrithiocyanat.

Eine strukturelle Charakterisierung des bei Raumtemperatur flüssigen Phosphortrithiocyanats war aufgrund seiner Instabilität bis heute nicht möglich.^[58] Bezüglich des Arsen- bzw. Antimontrithiocyanats gibt es nur wenige Literaturquellen. Die Synthese der Verbindung erfolgt analog zum Phosphortrithiocyanat mit Silberthiocyanat.^[59,60] Das Arsen- bzw. Antimontrithiocyanat kann bei tieferen Temperaturen als weißer Feststoff isoliert werden, zersetzt sich aber bei Raumtemperatur.^[59] Für Antimontrithiocyanat konnten verschiedene Substanzen, welche eine Verbindung mit einem weiteren Molekül wie Naphtalen, Pyridin oder Harnstoff aufweisen, isoliert und mittels Elementaranalyse charakterisiert werden.^[61,62] Eine strukturelle Charakterisierung ist bisher weder für die Arsen- noch für die Antimonverbindung bekannt. Anders sieht es für das Bismuttrithiocyanat aus, welches bereits 1887 in der Arbeit von G. Bender thematisiert wurde.^[63] Die erste strukturelle Charakterisierung von Bismuttrithiocyanat mit dem stabilisierenden 5-Amino-1,2,4-dithiazol-3-thion gelang W. Bensch *et al.* 1989.^[64] Der Gruppe um M. Ruck gelang es 2010, eine durch Wasser verbrückte Struktur von Bismuttrithiocyanat zu synthetisieren.^[65] Dazu wurde das Carbonat $(\text{BiO})_2\text{CO}_3$ mit der frisch dargestellten Rhodanwasserstoffsäure umgesetzt. Eine lösemittelfreie Struktur ist bisher nicht bekannt.

Ionische Pnictogenthiocyanatverbindungen

Über die ionischen Pnictogenthiocyanatverbindungen ist ähnlich ihren neutralen Verwandten nur wenig bekannt. 1982 beschrieb Dillon die Synthese des Hexathiocyanatophosphates $[\text{P}(\text{NCS})_6]^-$ und die Beobachtung der Zersetzung der Verbindung bei Raumtemperatur.^[33] Auch teilweise substituierte Verbindungen des Typs $[\text{PX}_{6-n}(\text{SCN})_n]^-$ ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}$) konnten im Rahmen der Untersuchungen Dillons isoliert werden.^[33,66] Eine strukturelle Aufklärung erfolgte jedoch nicht. Arsenvarianten als Anionen des Typs $[\text{AsX}_{6-n}(\text{SCN})_n]^-$ oder des Typs

$[\text{AsX}_{4-n}(\text{NCS})_n]^-$ ($\text{X} = \text{Hal.}$) sind nicht bekannt. Das Anion $[\text{As}(\text{CH}_3\text{SO}_3)(\text{NCS})_3]^-$, welches anstelle eines Halogens, wie bei den zuvor beschriebenen Typen, den organischen Rest Methansulfat trägt, ist dagegen seit 1987 bekannt.^[67] Die schweren Homologen für Antimon und Bismut konnten genauso von Kapoor dargestellt werden.^[67] Das mit einem Phenyl-Rest analog aufgebaute Anion $[\text{SbPh}(\text{NCS})_3]^-$ wurde 1995 von der Gruppe um Sowerby strukturell charakterisiert.^[68] Es sind weitere Strukturen für Verbindungen des Antimons, welche Thiocyanat enthalten, bekannt.^[69–72] Allen diesen Verbindungen gemein ist, dass eine Stabilisierung durch einen organischen Phenyl-Rest oder über verbrückenden Sauerstoff stattfindet. Ein "reines" Antimonthiocyanat konnte noch nicht strukturell charakterisiert werden. 1989 beschreiben Alonzo und Bertazzi die Synthese von $[\text{NH}_4][\text{Sb}(\text{NCS})_4]$ (Schema 12). Anhand ihrer spektroskopischen Daten postulierten sie eine mögliche strukturelle Anordnung der Thiocyanate um das Antimon im Anion der Verbindung.^[62]



Schema 12: Darstellung der Verbindung $[\text{Me}_4\text{N}][\text{Sb}(\text{NCS})_4]$.

Wie bereits bei den Cyanid-Verbindungen erläutert, beschreibt Renz 2009 die Synthese von $[\text{Sb}(\text{CN})_6]^-$ bzw. $[\text{Sb}(\text{NCS})_6]^-$, welche jedoch im Falle der Cyanid-Verbindung basierend auf Arbeiten im Arbeitskreis in Frage gestellt werden.^[22,39] Im Gegensatz dazu wurde das Anion $[\text{Bi}(\text{NCS})_6]^{3-}$ bereits 1994 erfolgreich von Crispini *et al.* in einer ternären Verbindung strukturell charakterisiert.^[73]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Löslichkeitsversuche von MX- und PnX₃- Salzen (M = Na, Ag;

Pn = As, Sb, Bi; X = F, Cl, Br, I, CN, OCN, SCN) in Ionischen Flüssigkeiten.

Löslichkeit ist ein Maß dafür, wie sehr sich ein fester, flüssiger oder gasförmiger Stoff in einem Solvent löst. Ionische Flüssigkeiten, im Speziellen bei Raumtemperatur flüssige ILs, sind eine Klasse von Lösemitteln, die neue Möglichkeiten in diesem Bereich der Chemie eröffnen. Sie sind besonders für zwei Varianten des Lösens prädestiniert, zum einen das Lösen eines Feststoffes in einer Flüssigkeit und zum anderen das Lösen von Gasen in einer Flüssigkeit. Dementsprechend sind Untersuchungen der Löslichkeit von Salzen in Ionischen Flüssigkeiten hilfreich und notwendig, um Reaktionen zu planen.

Ein Blick in die Literatur zeigt, dass bereits verschiedene Untersuchungen solcher Art durchgeführt wurden. Darin wurden verschiedene Tendenzen und Einflüsse diskutiert. So ist bekannt, dass sowohl Kationen als auch Anionen die Löslichkeit beeinflussen, wobei meist ein größerer Einfluss durch die Anionen beobachtet wurde.^[74,75] Verschiedene Arbeiten von AlNashef zeigen eine zunehmende Löslichkeit des Natriumchlorids in ILs wie [BMIm]Cl oder [BMIm][DCA] mit steigender Temperatur.^[74,76] Ein solcher Einfluss der Temperatur wird auch von Rosol veranschaulicht.^[77] Hierbei müssen weiterhin Wechselwirkungen, die über das Lösen der Verbindung in der IL hinausgehen, beispielsweise Koordinationen bzw. Komplexbildungen, berücksichtigt werden.^[78,79]

Die eigenen Löslichkeitsversuche wurden durchgeführt, um ein Grundverständnis über die ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten als Lösungsmittel zu erlangen. Diese Grundkenntnisse sollten anschließend in der Entwicklung von Synthesestrategien genutzt werden. Tabelle 2 zeigt eine Matrix der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten und Halogen-/Pseudohalogensalzen. Es wurden imidazolbasierende Ionische Flüssigkeiten mit verschiedenen Anionen, wie Dicyanamid ([DCA]⁻), Tricyanmethanid ([TCM]⁻), Acetat ([OAc]⁻), Trifluoromethylsulfonat ([OTf]⁻) und Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid ([N(Tf)₂]⁻) verwendet.

Tabelle 2: Matrix der verwendeten Ionischen Flüssigkeiten und Salze.

	[OTf] [BMIm]	[N(Tf) ₂] [BMIm]	[OAc] [BMIm]	[DCA] [BMIm]	[TCM] [BMIm]	[DCA] [EMIm]	[TCM] [EMIm]
AgF	•	•	•	•	•	•	•
AgCl	•	•	•	•	•	•	•
AgBr	•	•	•	•	•	•	•
AgI	•	•	•	•	•	•	•
AgOCN	•	•	•	•	•		
AgSCN	•	•	•	•	•		
AgCN	•	•	•	•	•		
NaF	•	•	•	•	•	•	•
NaCl	•	•	•	•	•	•	•
NaBr	•	•	•	•	•	•	•
NaI	•	•	•	•	•	•	•
NaOCN	•	•	•	•	•		
NaSCN	•	•	•	•	•		
NaCN	•	•	•	•	•		
SbF ₃	•	•	•	•	•		
SbCl ₃	•	•	•	•	•		
SbBr ₃	•	•	•	•	•		
SbI ₃	•	•	•	•	•		
AsI ₃	•	•	•	•	•		
BiI ₃	•	•	•	•	•		

Die erhaltenen Löslichkeiten aller Versuche sind in der Tabelle 14 im Anhang dargestellt. Die Bestimmung dieser Werte erfolgte, indem zu einer festen Menge Ionischer Flüssigkeit eine bestimmte, kleine Menge an Salz gegeben wurde. Wenn sich diese Menge nach 24 Stunden gelöst hatte, wurde erneut eine definierte Menge hinzugegeben, bis eine gesättigte Lösung erhalten wurde. In den so erhaltenen Daten kann ein Effekt der Anionen der Ionischen Flüssigkeiten auf die Löslichkeit der anorganischen Salze beobachtet werden, wie bereits von F. S. Mjalli beschrieben wurde.^[74] So sind für die cyanidfunktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten deutlich größere Löslichkeiten gegenüber den Ionischen Flüssigkeiten ohne

Cyanidfunktionalisierung, besonders im Falle der untersuchten Pnictogenetriiodide, zu beobachten (Tabelle 3). Dies ist auf die Möglichkeit der besseren Koordination der Cyanid-Anionen mit den Metallzentren der anorganischen Salze zurückzuführen. Ebenfalls auffällig ist der inverse Trend zwischen den CN-ILs und den ILs ohne CN-Funktionalisierung. Während die [DCA]- und [TCM]-ILs steigende Löslichkeiten mit zunehmender Periode zeigen, sinkt sie hingegen bei nicht cyanidfunktionalisierten ILs.

Tabelle 3: Löslichkeiten der Salze in g/100 g Lösungsmittel bei Raumtemperatur.

	[BMIm] [OTf]	[BMIm] [N(Tf) ₂]	[BMIm] [DCA]	[BMIm] [TCM]
AsI ₃	< 2.5	< 1.7	< 27.1	< 15.3
SbI ₃	< 1.7	< 1.3	< 51.4	< 21.5
BiI ₃	< 0.6	< 0.3	< 132.8	< 57.3

Dieser bemerkenswerte Löslichkeitsunterschied in den verschiedenen Ionischen Flüssigkeiten konnte für Natrium- und Silberiodid nicht in dieser Deutlichkeit bestätigt werden (Tabelle 4). NaI in [BMIm][OTf] kann dabei als Sonderfall identifiziert werden, da auch bei Wiederholung der Versuchsreihe ähnliche Löslichkeitswerte bestimmt werden konnten. AgI scheint in den nicht funktionalisierten ILs nahezu keine Löslichkeit zu besitzen, während für [BMIm][DCA] ein deutlich größerer Wert beobachtet werden kann. Diese Werte für NaI und AgI deuten die Möglichkeit der Koordination des Dicyanamid am Silber bzw. des Triflat - Restes am Natrium an. Eine weitere mögliche Erklärung für diese Werte besteht in einer nicht weiter bestimmten Reaktion.

Tabelle 4: Löslichkeiten von Natrium- und Silberiodid in g/100 g Lösungsmittel bei Raumtemperatur.

	[BMIm] [OTf]	[BMIm] [N(Tf) ₂]	[BMIm] [DCA]	[BMIm] [TCM]
NaI	< 17.8	< 1.5	< 8.2	< 8.8
AgI	< 0.2	< 0.4	< 20.4	< 1.2

Mit der hier verwendeten groben Übersichtsmethode konnten in den Untersuchungsreihen nur geringe Löslichkeiten ermittelt werden. In diesen Untersuchungsreihen deuten sich Tendenzen

innerhalb der Ionischen Flüssigkeiten an. So ist zu erkennen, dass innerhalb der Natriumhalogenide eine zunehmende Löslichkeit vom Fluorid hin zum Iodid zu beobachten ist. Im Widerspruch dazu steht die Reihe der Löslichkeiten der Silberhalogenide, die genau in umgekehrter Reihe vom Iodid mit der geringsten Löslichkeit zum Fluorid mit der größten Löslichkeit verläuft (Tabelle 5). Die Löslichkeitswerte für die Silberhalogenide sind dabei sehr gering, nur AgF hat eine deutlich größere Löslichkeit von kleiner als 14.1 g/100 g IL, was wieder auf eine Koordination des Silbers mit den Cyanidgruppen des Tricyanmethanidanions oder auf eine Reaktion der selben schließen lässt.

Anmerkung: Allgemein sind diese Tendenzen nur beschränkt aussagefähig, da in den anderen Ionischen Flüssigkeiten immer mindestens ein Löslichkeitswert abweicht.

Tabelle 5: Löslichkeiten der Natrium- und Silberhalogenide in g/100 g Lösemittel bei Raumtemperatur.

	[TCM] [EMIm]		[TCM] [EMIm]
NaF	< 1.8	AgF	< 14.1
NaCl	< 1.8	AgCl	< 1.0
NaBr	< 2.5	AgBr	< 0.9
NaI	< 4.3	AgI	< 0.5

Für die Antimonhalogenide sind, je nach Ionischer Flüssigkeit, unterschiedliche Reihenfolgen von F, Cl, Br und I zu beobachten. Für die Cyanid-funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten [BMIm][DCA] und [BMIm][TCM] ist keine Reihung der Löslichkeiten entsprechend der Zunahme oder Abnahme der Periode des Halogenids erkennbar (Tabelle 6). Für die nicht CN-funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten [BMIm][OTf] und [BMIm][N(Tf)₂] ähnelt das Verhalten der Löslichkeiten mit den kleiner werdenden Löslichkeiten vom Fluorid zum Iodid dem der Silbersalze. Auffällig ist, dass SbCl₃ aufgrund einer verzögerten Rekristallisation aus dem Rahmen fällt und deutliche größere Löslichkeiten aufweist als die anderen Halogenide. SbF₃ in [BMIm][OTf] besitzt ebenfalls eine deutlich größere Löslichkeit, als aufgrund der Beobachtungen von den Natrium- und Silbersalzen erwartet worden war.

Tabelle 6: Löslichkeiten der angegebenen Salze in g/100 g Lösemittel bei Raumtemperatur.

	[BMIm] [OTf]	[BMIm] [N(Tf) ₂]		[BMIm] [OTf]	[BMIm] [N(Tf) ₂]	[BMIm] [DCA]	[BMIm] [TCM]
AgF	< 0.8	< 0.8	SbF ₃	< 34.1	< 2.1	< 108.3	< 68.7
AgCl	< 0.3	< 0.7	SbCl ₃	< 487.7	< 250.6	< 125.6	< 180.0
AgBr	< 0.4	< 0.6	SbBr ₃	< 5.0	< 2.1	< 9.8	< 1.2
AgI	< 0.2	< 0.4	SbI ₃	< 1.7	< 1.3	< 51.4	< 21.5

Im Falle der Pseudohalogenide ist unterschiedliches Verhalten zu beobachten. Die Löslichkeitswerte für NaOCN sind in den getesteten ILs generell gering. Mit einer etwas größeren Löslichkeit folgt NaCN, welches seine größte Löslichkeit in der IL [BMIm][DCA] (< 6.7 g/100 g) zeigt. NaSCN weist von den getesteten Natriumpseudohalogeniden die besten Löslichkeitswerte mit dem höchsten bestimmten Wert von weniger als 26.3 g/100 g [BMIm][OTf] auf, wodurch sich eine Reihung der Löslichkeiten der untersuchten Natriumpseudohalogenide von OCN < CN < SCN ergibt. Bei den Silberpseudohalogeniden sind nur sehr geringe Löslichkeiten bestimmt worden. AgOCN hat in diesen Versuchen größere Löslichkeiten als AgCN und AgSCN (Tabelle 7). Die Löslichkeiten im Fall von [BMIm][DCA] sind 10 bis 20 mal so groß wie die des [BMIm][OTf]. Ein Teil dieser Zunahme kann auf eine bessere Löslichkeit durch die CN-Gruppen zurückzuführen sein, was etwas größere Werte für AgCN und AgSCN in [BMIm][TCM] bestätigen. Der Hauptteil dieses großen Unterschieds ist vermutlich auf eine Koordination oder Reaktion zurückzuführen.

Tabelle 7: Löslichkeiten der Silberpseudohalogenide in g/100 g Lösemittel bei Raumtemperatur.

	[BMIm] [OTf]	[BMIm] [N(Tf) ₂]	[BMIm] [DCA]	[BMIm] [TCM]
AgCN	< 0.3	< 0.5	< 68.5	< 2.8
AgOCN	< 1.5	< 1.4	< 60.7	< 40.5
AgSCN	< 0.6	< 0.7	< 55.0	< 1.2

Allgemein ist festzuhalten, dass die Natriumsalze und Silbersalze sowie die getesteten Pnictogenhalogenide oft nur geringe Löslichkeiten in ILs besitzen. In den nicht CN-funktionalisierten Ionischen Flüssigkeiten weisen die Natriumhalogenide (Tabelle 8) nur geringfügig größere Löslichkeiten auf als die Silberhalogenide (Tabelle 9). Für die CN-haltigen Ionischen Flüssigkeiten lässt sich wie bei den Pnictogentriiodiden eine größere Löslichkeit beobachten, wobei für Silberfluorid größere Werte bestimmt wurden, die zusammen mit den größeren Löslichkeiten der Versuche mit [BMIm][DCA] wieder auf eine größere koordinierte Einheit schließen lassen.

Tabelle 8: Löslichkeiten der Natriumhalogenide in g/100 g Lösemittel bei Raumtemperatur.

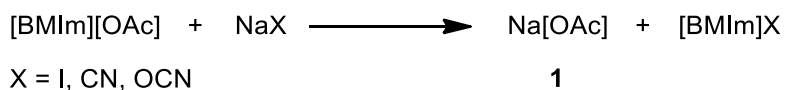
	[OTf] [BMIm]	[N(Tf) ₂] [BMIm]	[DCA] [BMIm]	[TCM] [BMIm]
NaF	< 2.2	< 0.9	< 2.5	< 2.6
NaCl	< 2.0	< 0.8	< 0.9	< 1.9
NaBr	< 1.7	< 0.9	< 4.4	< 4.9
NaI	< 17.8	< 1.5	< 8.2	< 8.8

Tabelle 9: Löslichkeiten der Silberhalogenide in g/100 g Lösemittel bei Raumtemperatur.

	[OTf] [BMIm]	[N(Tf) ₂] [BMIm]	[DCA] [BMIm]	[TCM] [BMIm]
AgF	< 0.8	< 0.8	< 23.4	< 21.1
AgCl	< 0.3	< 0.7	< 11.3	< 0.9
AgBr	< 0.4	< 0.6	< 13.3	< 1.5
AgI	< 0.2	< 0.4	< 20.4	< 1.2

Der in der Literatur beschriebene Einfluss der Temperatur auf die Löslichkeit der Salze konnte nur in einzelnen Fällen beobachtet werden.^[74,76] NaI in [BMIm][OTf] zeigt in den Löslichkeitsversuchen ähnlich dem in der Literatur beschriebenen NaCl zunehmende Löslichkeit bei steigender Temperatur.^[74] Während andere Kombinationen von Salzen in Ionischen Flüssigkeiten diesen Einfluss mit dieser Screening-Methode nicht belegen konnten.

In einigen Versuchen konnte eine Rekristallisation beobachtet werden. Beispielsweise konnte so die verzögerte Kristallisation des SbCl_3 bestätigt werden. In den Versuchen mit den Natriumsalzen in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$ wurden ebenfalls farblose Kristalle erhalten. Die Untersuchung dieser Kristalle mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse zeigte, dass eine Salzmetathese stattgefunden hat (Schema 13).



Schema 13: Salzmetathese von Natriumsalzen zu Natriumacetat in der IL $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$.

Durch die Untersuchung der Kristalle mit der Einkristallröntgenstrukturanalyse konnte die Struktur bestimmt und so die Verbindung als Natriumacetat (**1**) identifiziert werden. Das Salz kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pcca*. Interessanterweise wurde diese Modifikation des Natriumacetats bisher nicht als eigenständige Modifikation beschrieben. Hsu und Nordmann beschrieben die erhaltene Zelle als partielle Fehlordnung in der von Ihnen bestimmten Form II.^[80] Das Natrium-Kation wird von fünf Acetat-Anionen umgeben. Vier wirken verbrückend zu den benachbarten Natrium-Kationen, während das fünfte Anion als Chelat an das Kation koordiniert ist (Abbildung 2). Dies bedeutet aber auch, dass jedes Acetat-Anion mit fünf Natrium-Kationen verknüpft ist.

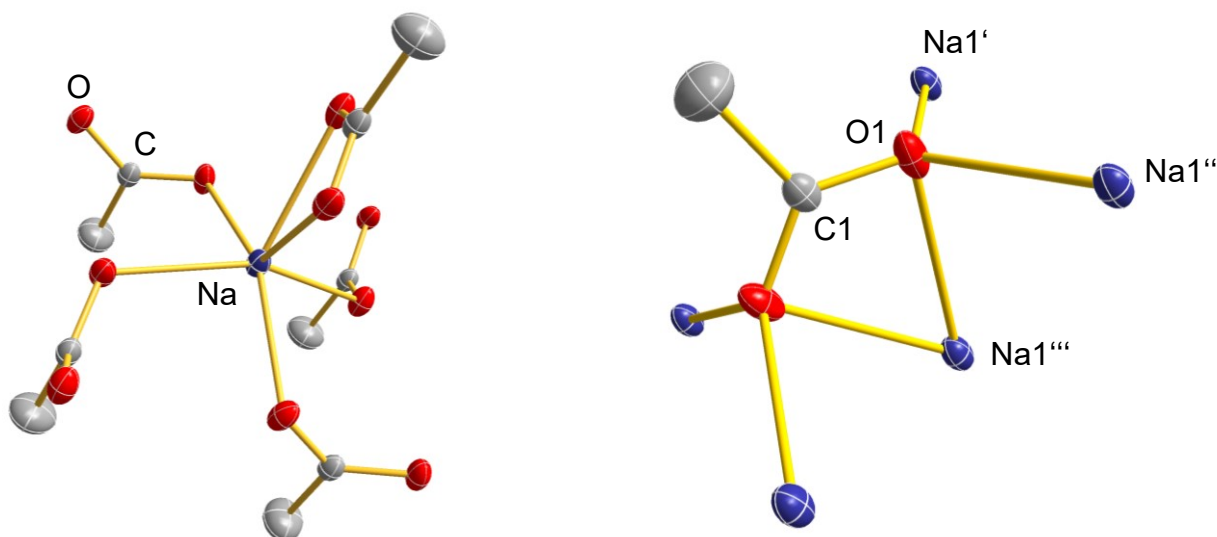


Abbildung 2: Links: Umgebung des Natriums in der Struktur von **1**. Rechts: Umgebung des Acetats in der Struktur von **1**. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å) und Winkel(°): $\text{Na1}'\text{-O1}$ 2.3886(9), $\text{Na1}''\text{-O1}$ 2.3555(9), $\text{Na1}'''\text{-O1}$ 2.541(2), $\text{Na1}'\text{-O1-Na1}''$ 122.70(4), $\text{Na1}'\text{-O1-Na1}'''$ 87.48(3), $\text{Na1}''\text{-O1-Na1}'''$ 87.45(3), $\text{C1-O1-Na1}'$ 118.38(5), $\text{C1-O1-Na1}''$ 118.84(5), $\text{C1-O1-Na1}'''$ 92.24(8).

Die Abstände zwischen dem Natrium-Kation und den Sauerstoffatomen des Acetat-Anions weisen drei unterschiedliche Längen auf. Der Erwartung entsprechend, dass in einem Salz längere Bindungslängen beobachtet werden als bei rein kovalenten Verbindungen, sind alle Bindungslängen zwischen Kation und den Sauerstoffatomen des Anions länger als die Summe der kovalenten Radien von Natrium und Sauerstoff (2.18 Å).^[81]

In Rahmen der Löslichkeitsversuche konnte für die Kombination von BiI₃ und der IL [BMIm][OTf] ebenfalls eine Bildung von orangen Kristallen beobachtet werden. Die Lösung der Strukturdaten zeigte die Verbindung [BMIm]₃[Bi₃I₁₂] (**2**, Abbildung 3), welche von M. Loor 2016 direkt durch Umsetzung von [BMIm]I und BiI₃ hergestellt und strukturell charakterisiert wurde.^[82]

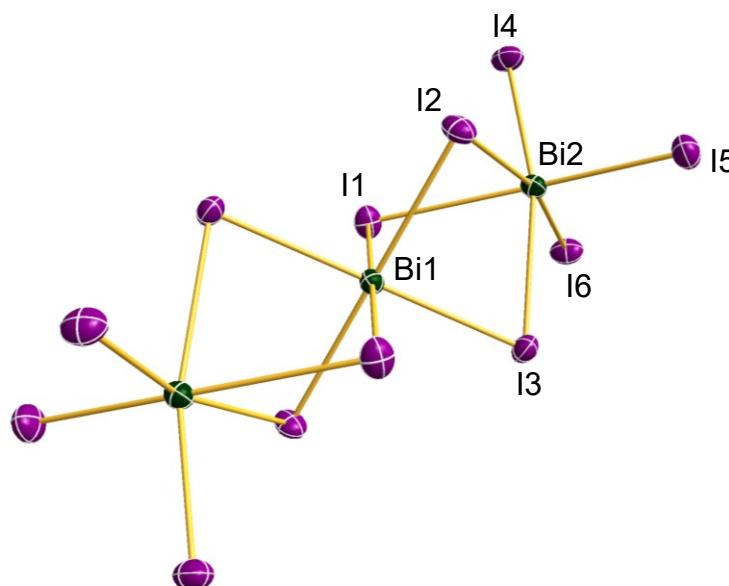


Abbildung 3: Molekülstruktur des Anions von [BMIm]₃[Bi₃I₁₂]. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å) und Winkel(°): Bi1–I1 3.0613(4), Bi1–I2 3.0752(5), Bi1–I3 3.0726(4), Bi2–I1 3.3547(5), Bi2–I2 3.3649(5), Bi2–I3 3.3248(5), Bi2–I4 2.9226(5), Bi2–I5 2.8838(5), Bi2–I6 2.9124(5), Bi1–I1–Bi2 79.57(2), Bi1–I2–Bi2 79.22(2), Bi1–I3–Bi2 79.89(2), I1–Bi2–I2 78.01(2), I1–Bi2–I3 80.63(2), I1–Bi2–I4 96.01(2), I1–Bi2–I5 166.59(2), I1–Bi2–I6 92.03(2), I2–Bi2–I3 78.18(2), I2–Bi2–I4 94.71(2), I2–Bi2–I5 93.99(2), I2–Bi2–I6 167.05(2), I3–Bi2–I4 172.60(2), I3–Bi2–I5 87.24(2), I3–Bi2–I6 92.17(2), I4–Bi2–I5 95.35(2), I4–Bi2–I6 94.55(2), I5–Bi2–I6 94.14(2).

Das Anion [Bi₃I₁₂]^{3–} ist bereits 1990 von Geisler *et al.* in Ethanol synthetisiert worden.^[83] Die weitere Untersuchung dieser Kombination von BiI₃ und [BMIm][OTf] in Verbindung mit weiteren Lösemitteln wie verschiedenen Alkoholen und Glykolen führte zur Isolierung weiterer roter Kristalle. Die daraus bestimmte Verbindung ist [BMIm]₂[Bi₃I₁₁] (**3**, Abbildung 4).

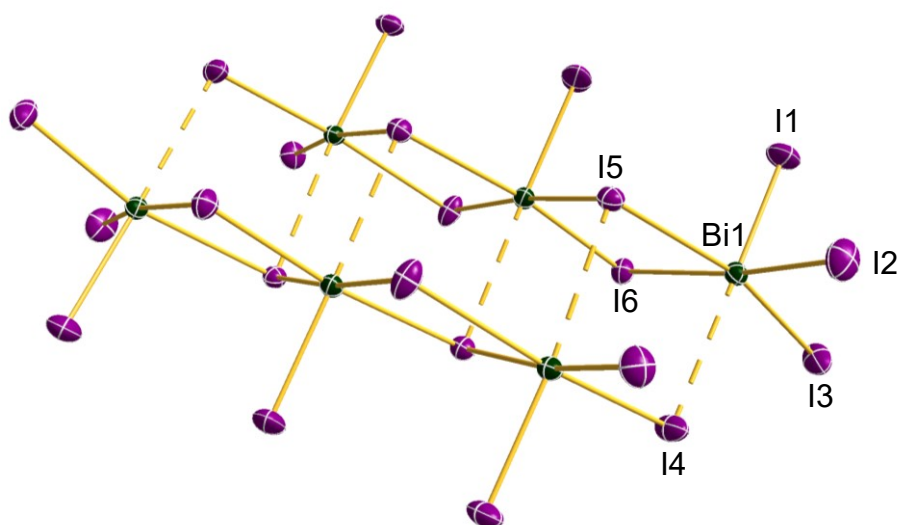


Abbildung 4: Struktur zweier interagierender Anionen der Verbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å) und Winkel(°): Bi1–I1 2.8622(3), Bi1–I2 2.8968(4), Bi1–I3 2.9031(3), Bi1–I4 3.4078(3), Bi1–I5 3.3282(3), Bi1–I6 3.3152(3), I1–Bi1–I2 94.72(2), I1–Bi1–I3 92.11(2), I1–Bi1–I4 175.76(2), I1–Bi1–I5 86.41(1), I1–Bi1–I6 97.24(1), I2–Bi1–I3 97.02(2), I2–Bi1–I5 91.77(1), I2–Bi1–I6 167.02(1), I2–Bi1–I4 83.147(9), I3–Bi1–I4 91.79(2), I3–Bi1–I5 171.18(1), I3–Bi1–I6 87.58(1), I4–Bi1–I5 89.989(9), I4–Bi1–I6 84.586(8), I5–Bi1–I6 83.987(8).

Die erhaltenen Kristalle der Verbindung $[\text{BMIm}]_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$ kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Durch Wechselwirkungen zweier Anionen miteinander ergibt sich eine $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ -Einheit. Dadurch sind die Bismutatome im Anion verzerrt oktaedrisch von Iodatomen umgeben. Dieses $[\text{Bi}_6\text{I}_{22}]^{4-}$ -Polyanion konnte bereits 1991 von Clegg *et al.* aus einem Lösungsmittelgemisch von Acetonitril und Diethylether isoliert werden.^[84] Die Bi–I-Bindungslängen sind voneinander zu unterscheiden und liegen zwischen 2.8940(3) Å und 3.4081(3) Å. auf. Aus der Molekülstruktur ergibt sich, dass das Anion sowohl verbrückende als auch endständige Iodatome aufweist. Die kürzeren Bi–I-Bindungen mit kleineren Längen als 3.0 Å entsprechen den endständigen Iodatomen.

Parallel zu diesen Untersuchungen wurden Versuche zur Mischbarkeit der aufgeführten ILs mit verschiedenen Lösungsmitteln durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 10 aufgeführt. Dabei wurde nur bestimmt, ob eine Phasentrennung (**P**) zu beobachten ist, oder nicht (**M**). In wenigen Fällen konnten Verfärbungen (**R**) beobachtet werden, welche auf eine Reaktion hindeuten können. Ziel dieser Untersuchung war es, geeignete Lösemittel für Kristallisationsversuche oder Extraktionen aus einer Ionischen Flüssigkeit zu ermitteln.

Allgemein zeigte sich dabei, dass für die untersuchten Lösemittel in den Ionischen Flüssigkeiten eine Abhängigkeit von der Polarität des Lösemittels besteht. Interessant war der cyclische Ether THF, der mit den ILs mit Ausnahme von [BMIm][OAc] mischbar war, während Diethylether, Dibutylether oder Toluol deutliche Phasentrennung zeigten. Der Diether 1,4-Dioxan scheint dabei einen Scheitelpunkt darzustellen, da die polareren ILs [BMIm][DCA] und [BMIm][TCM] Phasentrennung zeigten, während für [BMIm][OTf] und [BMIm][N(Tf)₂] keine Phasentrennung zu beobachten war.

Tabelle 10: Mischbarkeiten Ausgewählter Lösungsmittel mit ausgewählten Ionischen Flüssigkeiten.

	[BMIm]					[EMIm]		
	[DCA]	[TCM]	[OAc]	[OTf]	[N(Tf) ₂]	[DCA]	[TCM]	[PF ₃ (CN) ₃]
Aceton	M	M	M	M	M	M	M	M
Acetonitril	M	M	M	M	M	M	M	M
Ammoniak-Lösung	M	M	M	M	P	M	M	P
1-Butanol	M	M	M	M	M	M	M	M
1,3-Butylenglykol	M	M	M	M	P	M	M	M
Chloroform	M	M	M	M	M	M	M	M
Dibutylether	P	P	P	P	P	P	P	/
Dichlormethan	M	M	M	M	M	R	R	M
Diethylether	P	P	P	P	P	P	P	P
Dimethylformamid	M	M	M	M	M	M	M	M
Dimethylsulfoxid	M	M	M	M	M	M	M	M
1,4-Dioxan	P	P	P	M	M	P	P	M
Essigsäure	R	R	M	M	M	R	R	M
Essigsäureethylester	P	M	P	M	M	P	M	M
Ethylenglykol	M	M	M	M	P	M	M	M
Ethylenglykoldimethylether	M	M	P	M	M	M	M	M
Formaldehyd	M	M	M	M	P	M	M	P
Hexan / Heptan	P	P	P	P	P	P	P	P
Methanol	M	M	M	M	M	M	M	M
Pyridin	R	R	M	M	M	R	R	M
<i>tert</i> - Butanol	M	M	M	M	M	M	M	M
Tetrachlorkohlenstoff	P	P	R	P	P	P	P	P
Tetrahydrofuran	M	M	P	M	M	P	M	M
Toluol	P	P	P	P	P	P	P	P
Wasser	M	P	M	M	P	M	M	P

Basierend auf diesen Untersuchungen wurde zunächst Abstand davon genommen, eine CN-haltige IL für weitere Reaktionen als Reaktionsmedium zu benutzen. Die Ursache dafür ist die Möglichkeit von Nebenreaktionen, welche in der Form von unerwünschten Koordinationen oder in Form der Zersetzungen der Ionischen Flüssigkeit auftreten können. Die erhaltenen

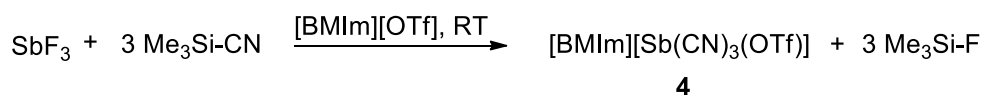
Kristallstrukturen der Kombination von BiI_3 und $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ zeigten hingegen mit dem $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ eine vielversprechende IL für Reaktionen in einer solchen Ionischen Flüssigkeit ohne ersichtliche Zersetzung der IL.

3.2 Neutrale Pnictogenpseudohalogenide

3.2.1 Pnictogencyanide

Zu Beginn der Arbeiten war in der Literatur nur beschrieben, dass die Existenz von Antimontricyanid und Bismuttricyanid durch Elementaranalyse bestätigt wurde. Vorversuche von Alrik Stoffers in häufig verwendeten Lösungsmitteln wie THF und Acetonitril oder nur in dem Reaktand Trimethylsilylcyanid als Lösungsmittel führten nicht zur strukturellen Aufklärung bzw. Charakterisierung von Antimontri- und Bismuttricyanid, da nur amorphe Pulver isoliert werden konnten.^[22,85] Die Umkristallisierung aus verschiedenen anderen Lösungsmitteln war ebenfalls erfolglos.^[22] Die computerchemischen Rechnungen von Dronskowski *et al.*^[23] zeigen die zunehmende Stabilität von verbrückten Cyanid-Pnictogenverbindungen mit zunehmender Periode. Sie belegen damit die Beobachtung der bevorzugten Bildung von polymeren Strukturen durch Antimontri- und Bismuttricyanid.

In dieser Arbeit konnte nun durch den Einsatz der Ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methyl-Imidazoliumtriflat [BMIm][OTf] als Lösemittel gezeigt werden, dass diese Polymerbildung bei der Synthese von Antimontricyanid umgangen bzw. abgefangen werden kann. Ausgehend von Antimontrifluorid konnte eine Umsetzung mit Trimethylsilylcyanid nach Schema 14 durchgeführt werden. Dazu wurde SbF₃ in der klaren, leicht gelblichen Ionischen Flüssigkeit [BMIm][OTf] gelöst. Dies konnte durch Erwärmen des Reaktionsgemisches auf 80 °C beschleunigt werden. Direkt nach dem Zusetzen der ebenfalls klaren, farblosen Flüssigkeit Trimethylsilylcyanid konnte in einigen Versuchen eine leichte Gasentwicklung festgestellt werden. Im Reaktionsgemisch konnte bereits nach einer halben Stunde unter Rühren ein Ausfallen eines weißen Feststoffes beobachtet werden. Nach Beendigung der Reaktion blieb nur ein weiß-gelblicher Feststoff im Reaktionskolben zurück. Durch erneutes Erwärmen und sehr langsames Abkühlen konnten farblose Kristalle in einer leicht gelblichen Flüssigkeit für die strukturelle Charakterisierung isoliert werden.^[85] Im selben Zeitraum der Veröffentlichung dieser Ergebnisse konnte die Gruppe um Haiges ähnliche Strukturen, welche durch Bipyridine stabilisiert wurden, publizieren.^[21]



Schema 14: Bildung der Antimontricyanid-Einheit und deren Stabilisierung in der IL [BMIm][OTf].

Durch die beschriebene Umsetzung war es möglich, Antimontricyanid in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][OTf] zu synthetisieren und zu stabilisieren. Dabei konnte die Verbindung [BMIm][Sb(CN)₃(OTf)] (**4**) in kristalliner Form isoliert werden.

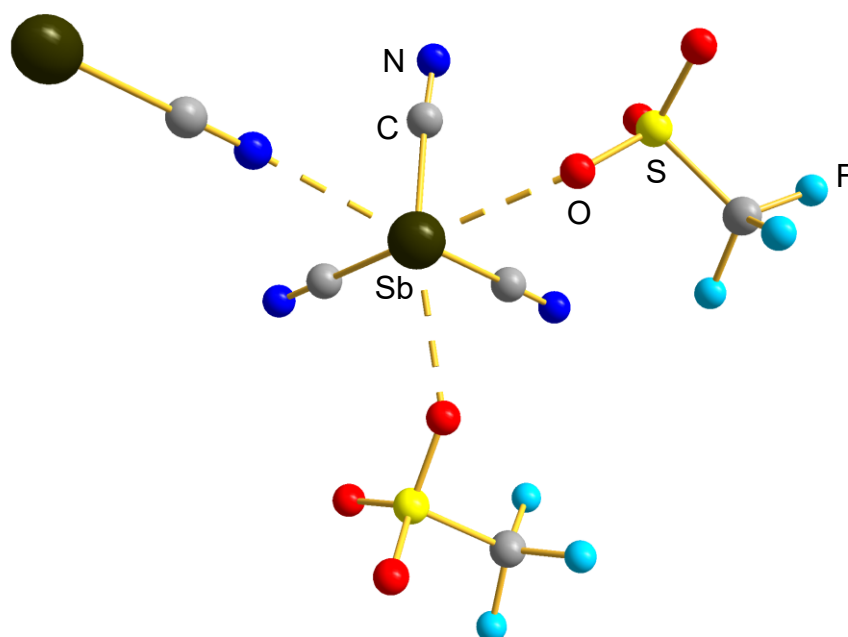


Abbildung 5: Ball-and-Stick-Darstellung des Anions in der Verbindung [BMIm][Sb(CN)₃(OTf)].

In der Abbildung 5 ist zu sehen, dass das Anion der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][OTf] durch seine Sauerstoffatome als Donoratome die molekulare Antimontricyanid-Einheit stabilisiert. Die Antimontricyanid-Einheit zeigt eine trigonale Pyramide mit dem Antimon an der Spitze als Struktur. Jede Einheit wird durch zwei Anionen [OTf][−] je zur Hälfte durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen stabilisiert, sodass jedes Anion auch mit einer zweiten Cyanid-Einheit verbunden ist (Abbildung 6). Die Koordination mit dem Antimon findet über die Sauerstoffatome des [OTf][−]-Anions statt. Es entsteht eine durch die Anionen [OTf][−] verbrückte Kette an Antimontricyanid-Einheiten im Kristall. Die Wechselwirkung eines Stickstoffatoms einer benachbarten Antimontricyanid-Einheit mit dem Antimon der ersten Einheit (Abbildung 5) vervollständigt die verzerrt oktaedrische Umgebung des betrachteten Antimons. Diese

Wechselwirkung führt zur Ausbildung von CN-Sb-CN-Ketten, welche zusammen mit den OTf-Sb-OTf-Ketten zur Ausbildung von Ebenen der Antimontricyanid-Einheiten führt. Diese Ebenen werden durch die [BMIm]⁺-Kationen voneinander getrennt. Die Wechselwirkung mit den Anionen scheint die Ausbildung der, durch computerchemische Rechnungen als wahrscheinlich anzunehmenden, polymeren Strukturen zu verhindern.

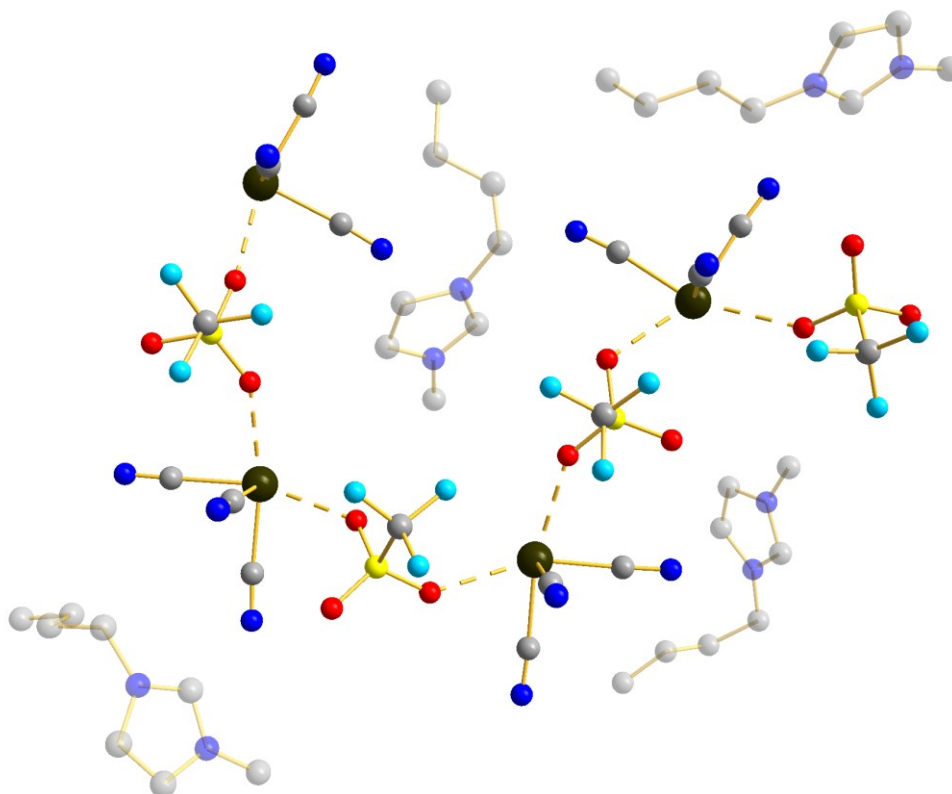
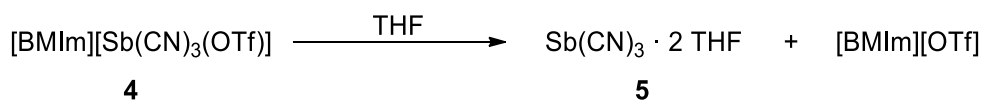


Abbildung 6: Ball-and-Stick-Darstellung der OTf-Sb(CN)₃-OTf - Kette.

In einem folgenden Schritt kann die [OTf]⁻-Stabilisierung der Cyanid-Einheit durch ein anderes Donor-Molekül wie Tetrahydrofuran ausgetauscht werden (Schema 15). Dazu wird das isolierte Produkt der Verbindung **4** in so viel THF gelöst, sodass dieses sich gerade bei Raumtemperatur löst. Leichtes Reduzieren des Volumens des Gemisches im Vakuum führt zu einer übersättigten Lösung, die anschließend im Kühlschrank oder durch Übersichten mit einem unpolaren Lösemittel wie *n*-Hexan zur Kristallisation angeregt wird. Das daraus isolierbare, farblose Produkt Sb(CN)₃·2 THF (**5**) konnte dabei unabhängig von den drei eingesetzten Ionischen Flüssigkeiten [BMIm][OTf], [BMIm][N(Tf)₂] und [EMIm][PF₃(CN)₃] kristallisiert werden.



Schema 15: Austausch mit THF als Donormolekül.

Die Kristalle der Verbindung $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Struktur der Verbindung zeigt eine Antimontricyanid-Einheit in Form einer leicht verzerrten, trigonalen Pyramide (Abbildung 7). Sie wird von zwei Molekülen THF stabilisiert. Die Bindungslänge zwischen dem zentralen Antimonatom und den Cyanid-Gruppen sind innerhalb des Drei-Sigma-Bereichs nicht zu unterscheiden. Sie liegen mit durchschnittlich 2.174 \AA in etwa in dem Bereich der Summe der Kovalenzradien (2.15 \AA) für Antimon und Kohlenstoff.^[81] Die Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffatom der Cyanid-Gruppen entsprechen mit durchschnittlich 1.140 \AA denen einer typischen Dreifachbindung mit der Summe der Kovalenzradien von 1.14 \AA .^[81]

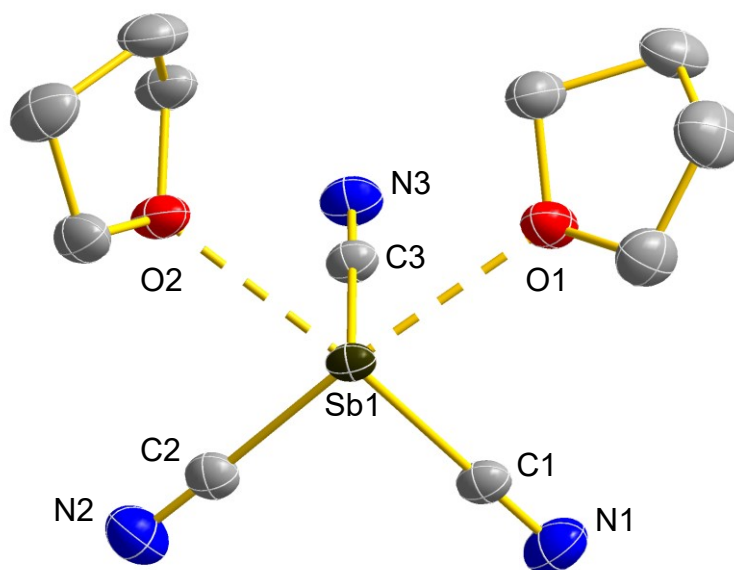


Abbildung 7: Struktur von $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 173 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(\AA), Abstände(\AA) und Winkel($^\circ$): Sb1–C1 2.171(2), Sb1–C2 2.180(2), Sb1–C3 2.172(2), C1–N1 1.141(3), C2–N2 1.135(3), C3–N3 1.143(2), Sb1---O1 2.627(2), Sb1---O2 2.642(2), C1–Sb1–C2 86.14(8), C2–Sb1–C3 85.85(7), C3–Sb1–C1 86.00(7), N1–C1–Sb1 177.6(2), N2–C2–Sb1 176.4(2), N3–C3–Sb1 175.0(2).

Die Entfernung der THF-Moleküle zum zentralen Antimonatom der Antimontricyanid-Einheit (2.627 Å bzw. 2.642 Å) liegen deutlich über der Summe der Kovalenzradien von Antimon und Sauerstoff von 2.03 Å, aber ebenfalls deutlich unter der Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.58 Å und indizieren eine koordinierende Wechselwirkung.^[81,86] Eine Tieffeldverschiebung der Resonanzen für das koordinierte THF gegenüber dem freien, deuterierten Lösemittel THF-*d*8 im ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt die Koordination zusätzlich (Abbildung 8). Neben dieser Verschiebung sind Resonanzen der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][OTf] ersichtlich, welche aufgrund der Kristallisation und Aufarbeitung nicht zu vermeiden sind.

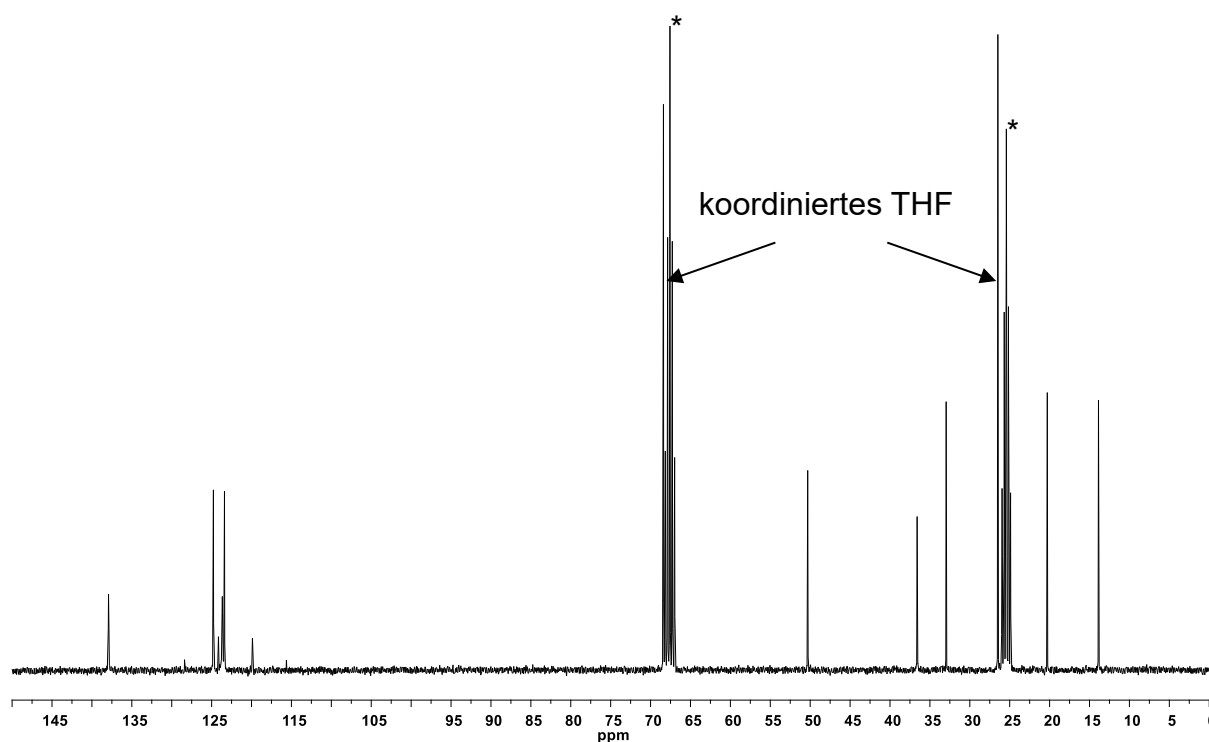


Abbildung 8: ¹³C-NMR-Spektrum der Verbindung Sb(CN)₃·2 THF mit THF-Verschiebung, mit * gekennzeichnete Signale entsprechen THF-*d*8.

Ein Blick auf die thermogravimetrische Messung zeigt (Abbildung 9), dass ab ca. 75 °C ein Masseverlust auftritt, der 1.5 Einheiten von THF-Molekülen entspricht. Die folgende Stufe der Kurve entspricht dem Freiwerden einer Cyanid-Einheit und der damit verbundenen Zersetzung der Verbindung bei 205 °C (onset).

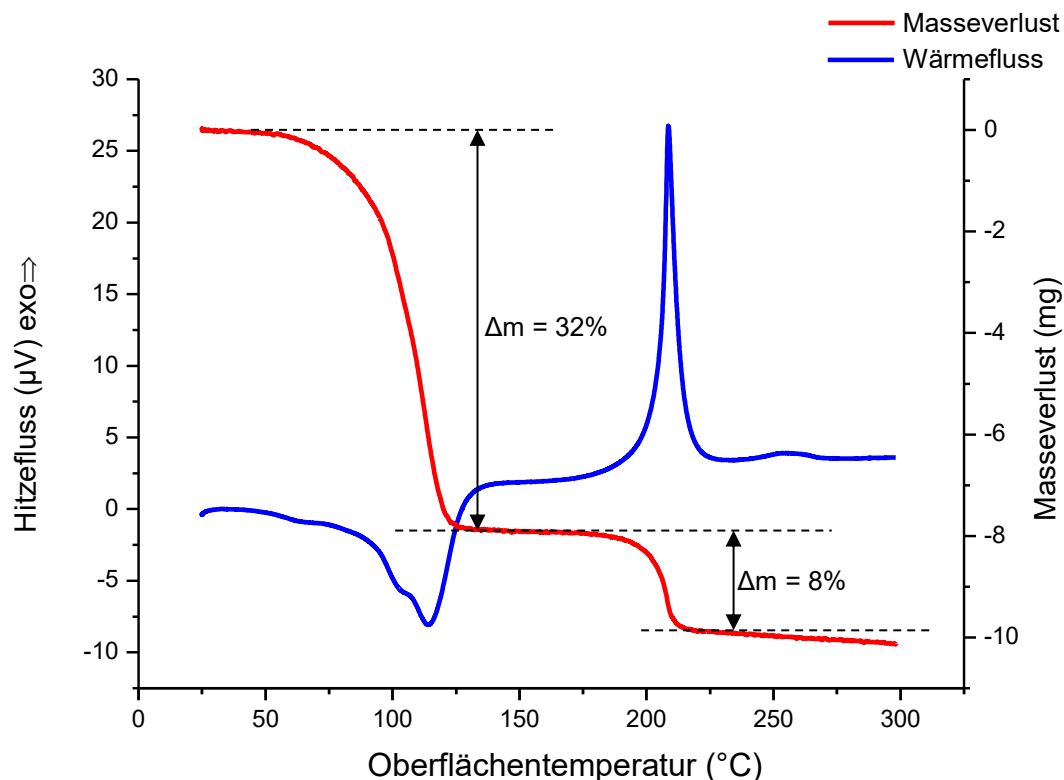


Abbildung 9: TGA-Aufnahme der Verbindung $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$.

In der Kristallstruktur sind weitere Wechselwirkungen ersichtlich (Abbildung 10). So bilden sich Ketten zwischen einzelnen Moleküleinheiten aus, die diese miteinander verknüpfen und eine zweidimensionale Ebene an Antimontricyanid bilden. Dabei sind die Entfernungen zwischen den Stickstoff- und Antimonatomen unterschiedlich lang. Der erste Stickstoff–Antimon-Abstand ($\text{CN} \cdots \text{Sb}$) liegt mit $2.882(2) \text{ \AA}$ deutlich über der Länge einer kovalenten Stickstoff–Antimon- Bindung. Der Abstand ist kleiner als die Summe der Van-der-Waals-Radien und zusammen mit der Orientierung in Form von Ketten ist von einer Wechselwirkung zwischen den Cyanid-Gruppen auszugehen. Der zweite Abstand liegt mit $3.614(2) \text{ \AA}$ an der Grenze zu Wechselwirkungen von Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit der Summe der Van-der-Waals-Radien von 3.61 \AA .^[86] Diese Erkenntnisse bestätigen damit die Tendenz zur Bildung von Kettenverbindungen mit zunehmender Periode, die von Dronskowski *et al.* mit Hilfe von theoretischen Rechnungen vorhergesagt wurde.^[23]

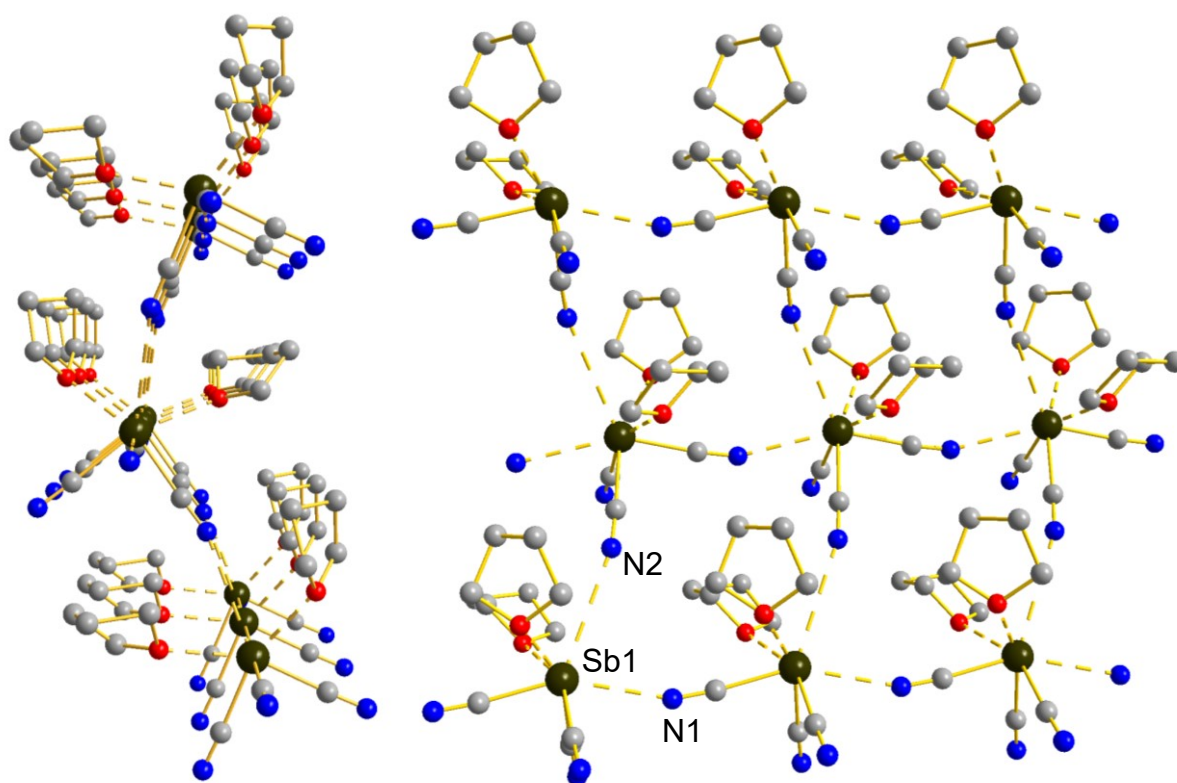
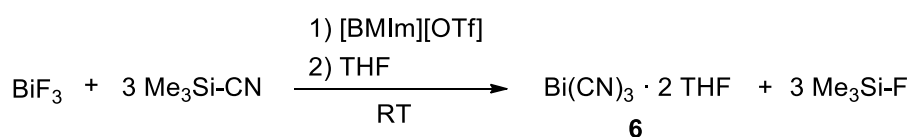


Abbildung 10: Ball and Stick-Darstellung der Kettenstrukturen der Verbindung $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Abstände(Å): Sb1---N1 2.882(2), Sb1---N2 3.614(2).

Der Einsatz von Bismuttrifluorid in einer analogen Reaktion (Schema 16) zeigt leichte Abweichungen zu den Beobachtungen der Antimon-Reaktion. So ist es nicht möglich, das eingesetzte BiF_3 in der IL $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ vollständig zu lösen. Die weiße Suspension wird daher mit dem farblosen Trimethylsilylcyanid gerührt. Zu diesem Reaktionsgemisch wird nach dem Ende der Reaktion THF hinzugegeben und filtriert. Aus dem IL-Lösemittel-Gemisch kann die Isolierung farbloser kristalliner Plättchen von Bismuttricyanid (**6**) durch Übersichten mit unpolarem *n*-Pentan und tiefen Temperaturen von -45°C erreicht werden. Die erhaltenen, kristallinen Bismuttricyanidplättchen weisen einen isostrukturellen Aufbau zum Antimontricyanid auf (Abbildung 11).



Schema 16: Synthese von $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$.

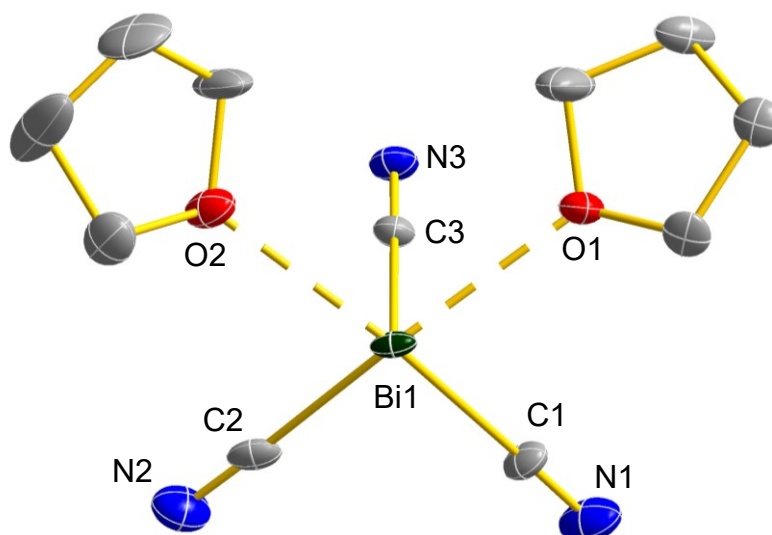


Abbildung 11: Struktur von $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å), Abstände(Å) und Winkel($^\circ$): Bi1–C1 2.29(1), Bi1–C2 2.330(9), Bi1–C3 2.320(8), C1–N1 1.14(2), C2–N2 1.14(2), C3–N3 1.15(1), Bi1---O1 2.626(6), Bi1---O2 2.673(6), C1–Bi1–C2 84.9(3), C1–Bi1–C3 85.7(3), C2–Bi1–C3 84.4(3), C1–Bi1–O1 78.0(3), C2–Bi1–O1 152.8(3), C3–Bi1–O1 73.5(3), C1–Bi1–O2 156.3(3), C2–Bi1–O2 80.9(3), C3–Bi1–O2 74.1(3), O1–Bi1–O2 107.2(2), Bi1–C1–N1 175.9(8), Bi1–C2–N2 177.7(8), Bi1–C3–N3 171.3(8).

Die Verbindung **6** kristallisiert, wie das durch THF stabilisierte Antimontricyanid (**5**), in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Kohlenstoff–Bismut-Bindungen überschneiden sich innerhalb des Drei-Sigma-Bereichs und sind daher als gleich lang zu betrachten. Die durchschnittliche Bindungslänge liegt bei 2.313 Å. Die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen der Cyanide besitzen eine durchschnittliche Länge von 1.143 Å und entsprechen denen einer typischen kovalenten Dreifachbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff. Die Abstände zwischen den Sauerstoffatomen der THF-Moleküle und dem Bismutatome sind mit 2.626 Å bzw. 2.673 Å länger als eine kovalente Bismut–Sauerstoff-Bindung lang wäre (2.14 Å).^[81] Analog zum Antimontricyanid bilden sich Ketten von Bismuttricyanid-Einheiten mit einem Abstand von 2.733(7) Å zwischen einem Stickstoff und Bismut zweier verschiedener Bismuttricyanideinheiten. Im Unterschied zum Antimontricyanid ist jedoch keine weitere Wechselwirkung mit anderen Ketten, welche eine zweidimensionale Ebene aufspannen würden, zu beobachten.

Im Rahmen der Untersuchung mittels Infrarot- und Raman-Spektroskopie sollten die erhaltenen Ergebnisse mit denen für $\text{P}(\text{CN})_3$ und $\text{As}(\text{CN})_3$, welche bereits in der Literatur diskutiert wurden, verglichen werden.^[87,88] In Tabelle 11 sind die erhaltenen Schwingungsdaten

aufgeführt. Es wurden auch $\text{P}(\text{CN})_3$ und $\text{As}(\text{CN})_3$ erneut vermessen. Es wurde eine bessere Vergleichbarkeit erzielt, da das Gerät und die Messeinstellungen dieselben waren. Die erhaltenen Daten für $\text{P}(\text{CN})_3$ und $\text{As}(\text{CN})_3$ entsprechen denen in der Literatur diskutierten und weichen nur um wenige Wellenzahlen ab.

Tabelle 11: Schwingungsspektroskopische ν_{CN} Daten der neutralen Pnictogentricyanide.

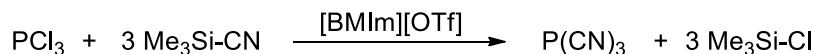
	IR (cm^{-1})	Raman (cm^{-1})
$\text{P}(\text{CN})_3$	2205(m)	2207(10)
$\text{As}(\text{CN})_3$	2209(m), 2199(s)	2208(7), 2198(8)
$\text{Sb}(\text{CN})_3$	2293(w), 2251(m), 2188(m, br)	2248(0.5), 2187(8)
$\text{Bi}(\text{CN})_3$	2291(m), 2254(s), 2174(m, br)	2256(1), 2171(7)
$\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$	2170(m)	2185(7, br)
$\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$	2154(m)	2158(10, br)

Quantenchemische Rechnungen zeigen, dass ein C_{3v} -symmetrisches Pnictogentricyanid in der Gasphase zwei mögliche Schwingungsvarianten aufweist.^[85] Einerseits die "in phase" Schwingungen und andererseits die "out of phase" Schwingungen. Beide unterscheiden sich nur in wenigen Wellenzahlen. Die im Festkörper bestehenden Moleküle weisen jedoch keine ideale C_{3v} -Symmetrie auf, wodurch eine Verbreiterung der entsprechenden Schwingungsbanden zu beobachten ist. Die hier diskutierten Verbindungen $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ und $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ können aufgrund der koordinierten THF-Moleküle ebenfalls keine C_{3v} -Symmetrie aufweisen. Diese Ursachen führen dazu, dass im Spektrum nur jeweils eine breite Bande ersichtlich ist und keine Auftrennung beobachtet werden kann. Ein weiterer Effekt der Koordination ist eine leichte Verschiebung der Banden zu geringeren Wellenzahlen. Die bereits in der Einleitung erwähnte Arbeit von Deokar *et al.*, welche im selben Zeitraum wie diese Messungen erschien, belegt diese Ergebnisse mit ähnlichen Daten.^[21]

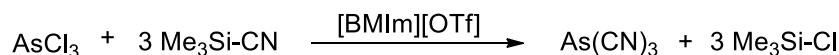
Die Untersuchung mittels Massenspektrometrie gelang im Allgemeinen nicht. Im Falle der Untersuchung von $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ mit der Methode der Elektronenstoßionisation konnten Peaks kleiner Intensitäten für Sb-Cluster der Form $[\text{Sb}]_2$ und $[\text{Sb}]_3$ erkannt werden.

Die Durchführung dieser Reaktion (Schema 17) mit Phosphortrichlorid führt zur Bildung des literaturbekannten Phosphortricyanids. Dies konnte durch die Verschiebung bei -139 ppm im ^{31}P -NMR-Spektrum der erhaltenen Verbindung belegt werden. Ebenfalls konnte Phosphortricyanid in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ umkristallisiert werden und die

erhaltenen Kristalle mittels einer Zellbestimmung als bekannte Modifikation von Phosphortricyanid identifiziert werden.^[17]



Schema 17: P(CN)₃ Bildung in [BMIm][OTf].

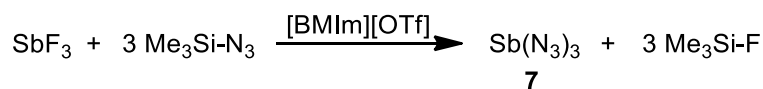


Schema 18: Darstellung von Arsentricyanid.

Im Falle von Arsentricyanid konnte beobachtet werden, dass aus den eingesetzten, farblosen Flüssigkeiten ein weißgrauer Niederschlag gebildet wird (Schema 18). Jedoch konnte aus dem Lösungsmittel der Ionischen Flüssigkeit keine Verbindung sauber isoliert werden, die die eindeutige Identifizierung ermöglichte. Die erhaltenen Verbindungen zeigten keine oder nur breite Banden in Infrarot- oder Raman-Spektren, welche der Ionischen Flüssigkeit zugeordnet werden konnten. Elementaranalysen führten ebenfalls zu keinem brauchbaren Ergebnis. Es kann daher nur vermutet werden, dass die Verbindung in Ionischen Flüssigkeiten synthetisiert werden kann. Letztlich liegt noch kein eindeutiger Nachweis vor.

3.2.2 Pnictogenazid

In der Literatur sind die neutralen Azide von Arsen, Antimon und Bismut strukturell bekannt. Im Fall des Antimontriazids **7** konnte im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden, dass der Einsatz von Ionischen Flüssigkeiten zur leichteren Synthese kristallinen Antimontriazids genutzt werden kann (Schema 19).



Schema 19: Darstellung von Antimontriazid (**7**) in der IL [BMIm][OTf].

Es war hierbei möglich, die bekannte Verbindung bereits bei Raumtemperatur direkt aus der Reaktionslösung kristallin zu isolieren, welches für diese explosive Verbindung einen gravierenden Vorteil gegenüber der Sublimation im Vakuum bei erhöhten Temperaturen

darstellt.^[48] Ein weiterer Vorteil dieses Syntheseweges ist der geringere Systemaufwand gegenüber einer Reaktion in SO₂ als Lösemittel.^[48]

Die isolierte Verbindung **7** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe $R\bar{3}$, deren C₃-Symmetrieachse in Abbildung 12 gut zu erkennen ist. Die Verbindung weist eine Koordinationssphäre von [3+3] auf, wobei drei Azide zum zentralen Antimon gehören und drei Azide zu drei benachbarten Antimonatomen. Durch diese Koordination bildet sich wie beim Cyanid eine zweidimensionale, koordinative Ebene und damit Schichten innerhalb der Elementarzelle aus. Die Bindungslängen zwischen dem zentralen Antimonatom und den bindenden Stickstoffatomen der Azid-Gruppen betragen in allen drei Bindungsfällen 2.134(2) Å, welche kaum länger sind als die Summe der Kovalenzradien der Atome Antimon und Stickstoff mit 2.11 Å^[81].

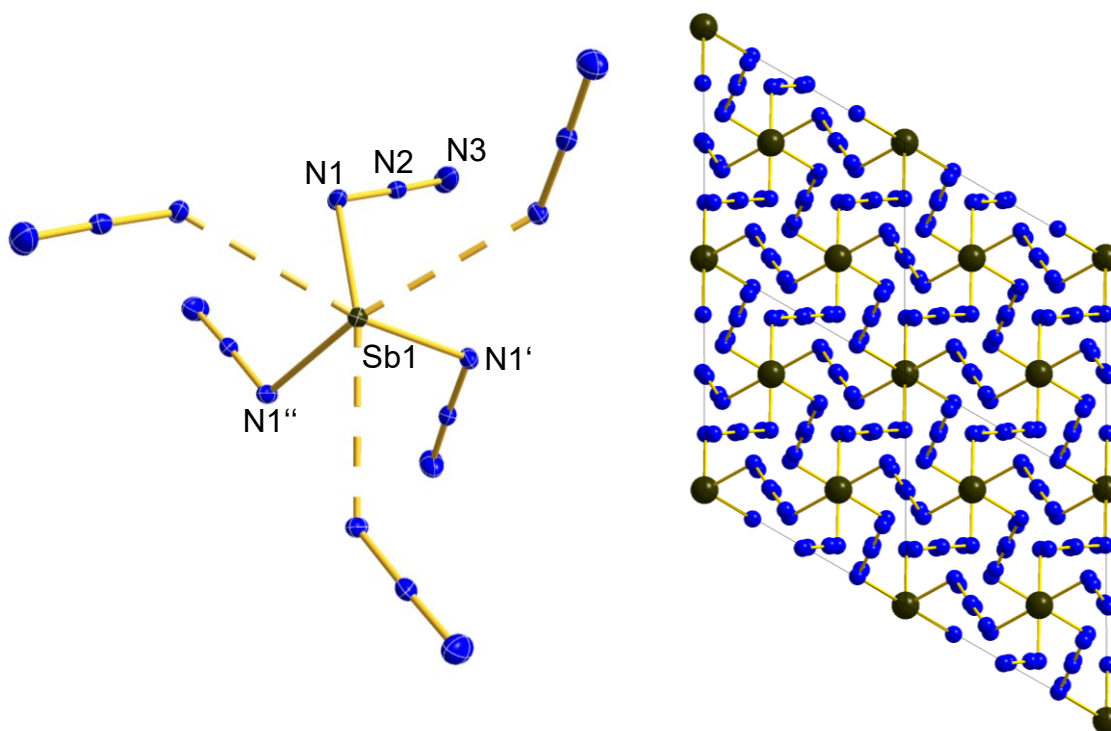
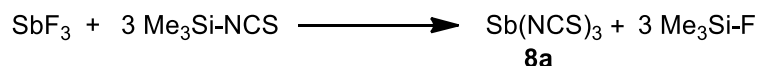


Abbildung 12: links: Molekülstruktur von Sb(N₃)₃. Rechts: Ball and Stick Darstellung von vier Elementarzellen der Verbindung **7** entlang der *c*-Achse. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Ausgewählte Bindungslängen(Å) und Winkel(°): Sb1–N1 2.134(2), N1–N2 1.236(2), N2–N3 1.134(2), N1–Sb1–N1' 89.78(4), N1–Sb1–N1'' 89.78(4), N1'–Sb1–N1'' 89.78(4), Sb1–N1–N2 115.21(8), N1–N2–N3 178.2(2).

3.2.3 Pnictogenthiocyanate

In einer Reaktion von Antimontrifluorid mit Trimethylsilylthiocyanat konnte das bisher strukturell unbekannte Antimontrithiocyanat **8a** synthetisiert werden (Schema 20). In verschiedenen Ansätzen konnten unterschiedliche Zusammensetzungen der Verbindung ermittelt werden. Die Elementaranalyse belegt die Anwesenheit eines Moleküls THF, welches auch in einem Fall (**8b**) durch die Kristallstrukturanalyse belegt werden konnte. Es konnten ebenfalls Kristalle einer lösungsmittelfreien Variante isoliert werden. Diese besitzt jedoch eine Fehlordnung von Chlor anstelle eines dritten Thiocyanat-Restes, sodass Antimontrithiocyanat mit 4% Antimondithiocyanatchlorid überlagert wird.



Schema 20: Synthese von Antimontrithiocyanat (**8a**).

Die Synthese erfolgt dabei durch Umsetzen einer farblosen Antimontrifluoridlösung in THF oder Acetonitril mit dem ebenfalls farblosen Trimethylsilylthiocyanat. Das farblose Produkt konnte durch Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum isoliert und anschließend in THF umkristallisiert werden, wodurch wie beschrieben zwei verschiedene Kristallstrukturen aus farblosen Kristallen erhalten wurden. Trotz Lagerung unter Argon als Schutzgas ist nach wenigen Tagen eine Verfärbung zu Gelb und später Orange in den Kristallisationsansätzen zu beobachten, was auf eine Zersetzung hindeutet.

Die Kristalle der lösungsmittelfreien Verbindung **8a** kristallisieren in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1cd$, welche eine interessante vier zählige Schraubenachse als Symmetrieelement besitzt (Abbildung 13). Das Molekül besteht aus dem zentralen Antimonatom und drei Thiocyanat-Gruppen. Die Koordinationssphäre des Antimons wird durch benachbarte Thiocyanate gefüllt, bis die Koordinationszahl 8 erreicht ist. Die benachbarten Thiocyanate koordinieren über den Schwefel, während die drei Thiocyanate der Molekül-Einheit über den Stickstoff an das Antimon koordinieren.

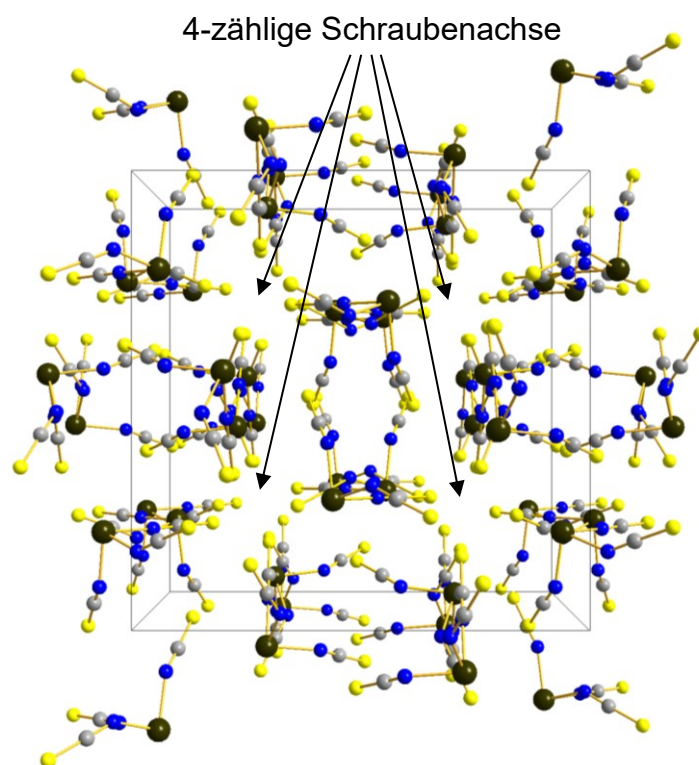


Abbildung 13: Elementarzelle von **8a** entlang der *c*-Achse.

Die Bindungslängen zwischen den Antimon- und Stickstoffatomen sind innerhalb des Drei-Sigma-Kriteriums für die Molekül-Einheit nicht zu unterscheiden. Die durchschnittliche Bindungslänge beträgt 2.098 \AA (Abbildung 14). Ein Unterschied der Bindungslängen zwischen den drei Thiocyanat-Gruppen, in den N–C-Bindungen bzw. den C–S-Bindungen kann nicht festgestellt werden. Die durchschnittliche Bindungslänge zwischen den Schwefel- und Kohlenstoffatomen beträgt 1.607 \AA , welche damit einer erwarteten kovalenten Doppelbindung (1.61 \AA) zwischen den Atomen dieser beiden Elemente entspricht.^[81] Die Bindungslänge zwischen Kohlenstoff und Stickstoff beträgt durchschnittlich 1.174 \AA und ist damit etwas länger als eine kovalente Dreifachbindung mit 1.14 \AA aber deutlich kürzer als eine Doppelbindung (1.27 \AA).^[81] Die Thiocyanate sind nahezu linear mit einem durchschnittlichen Winkel von 178.3° . Die molekulare Einheit zeigt dabei eine trigonale Pyramide als Struktur, wobei nur ein Thiocyanat einen nahezu einen 180° -Winkel zwischen Sb–N–C aufweist.

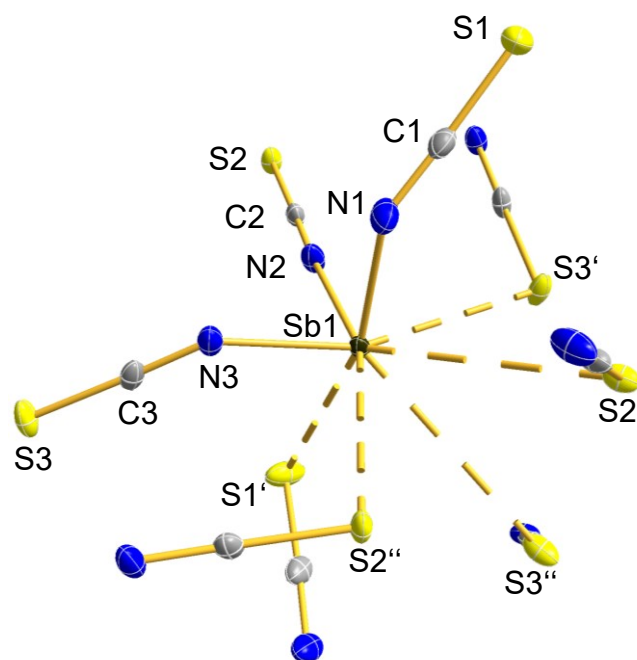


Abbildung 14: Koordinationssphäre des Antimons in der Verbindung $\text{Sb}(\text{NCS})_3$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Ausgewählte Bindungslängen(Å), Abstände(Å) und Winkel($^\circ$): Sb1–N1 2.103(3), Sb1–N2 2.099(2), Sb1–N3 2.093 (2), N1–C1 1.182(4), N2–C2 1.165(4), N3–C3 1.175(4), C1–S1 1.600(3), C2–S2 1.613(3), C3–S3 1.607(3), Sb1---S1' 3.0479(8), Sb1---S2' 3.7993(8), Sb1---S2'' 3.1293(7), Sb1---S3' 3.1178(6), Sb1---S3'' 3.8137(7), N1–Sb1–N2 87.9(1), N1–Sb1–N3 85.6(1), N2–Sb1–N3 83.87(9), Sb1–N1–C1 138.9(3), Sb1–N2–C2 175.6(2), Sb1–N3–C3 141.6(2), N1–C1–S1 177.7(3), N2–C2–S2 179.0(3), N3–C3–S3 178.1(3).

Die Kristalle der Verbindung **8b**, die durch ein THF-Molekül stabilisiert wird, kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die molekulare Einheit dieser Verbindung besteht aus dem zentralen Antimonatom, drei Thiocyanat-Gruppen und einem THF-Molekül. Die Koordinationssphäre des Antimonatoms wird wie bei der lösungsmittelfreien Verbindung **8a** durch benachbarte Thiocyanat-Gruppen bis zur Koordinationszahl 8 vervollständigt (Abbildung 15).

Im Gegensatz zur lösemittelfreien Variante sind die Bindungslängen zwischen Antimon- und den Stickstoff-Atomen der drei Thiocyanat-Gruppen alle unterschiedlich lang (2.070(2), 2.101(3) und 2.151(2) Å). Die Bindungslängen zwischen den Kohlenstoff- und Schwefelatomen sind nur teilweise voneinander zu unterscheiden. Die längste Kohlenstoff–Schwefel-Bindung ist mit 1.610(3) Å von der kürzesten Bindung mit 1.586(3) Å unterscheidbar. Die mittlere Bindungslänge (1.600(3) Å) von der dritten Thiocyanat-Gruppe liegt zwischen diesen beiden und lässt sich weder von der langen Bindung noch von der kurzen Bindung unterscheiden. Die mittlere und die lange Bindungslänge entsprechen dabei einer

kovalenten Doppelbindung mit 1.61 Å, während der Wert für die kürzeste Bindung zwischen den Kohlenstoff- und Schwefelatomen in der Molekülstruktur einer Dreifachbindung (1.55 Å) entspricht.^[81] Die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen entsprechen einer typischen Dreifachbindung ähnlich einer Cyanid-Bindung mit einer durchschnittlichen Länge von 1.174 Å und lassen sich innerhalb des Drei-Sigma-Kriteriums nicht unterscheiden.

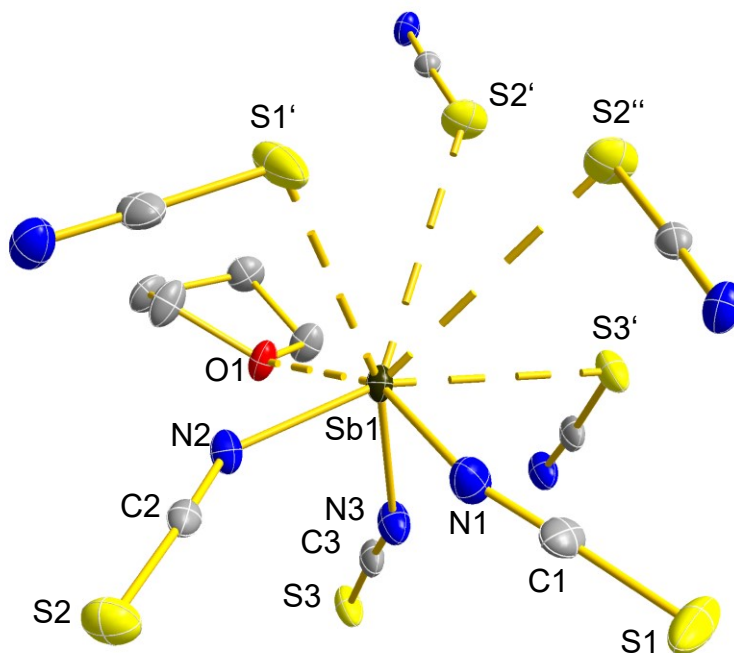


Abbildung 15: Koordinationssphäre und Molekülstruktur der Verbindung $\text{Sb}(\text{NCS})_3 \cdot \text{THF}$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å), Abstände(Å) und Winkel($^\circ$): Sb1–N1 2.151(2), Sb1–N2 2.070(2), Sb1–N3 2.101(3), N1–C1 1.162(4), N2–C2 1.182(3), N3–C3 1.178(4), C1–S1 1.610(3), C2–S2 1.586(3), C3–S3 1.600(3), Sb1---S1' 3.140(2), Sb1---S2' 3.9535(8), Sb1---S2'' 3.8156(9), Sb1---S3' 3.2774(8), Sb1---O1 2.421(5), N1–Sb1–N2 86.36(9), N1–Sb1–N3 85.9(1), N2–Sb1–N3 86.5(1), Sb1–N1–C1 145.3(3), Sb1–N2–C2 138.2(2), Sb1–N3–C3 146.2(2), N1–C1–S1 178.3(3), N2–C2–S2 176.7(2), N3–C3–S3 176.7(3), O1–Sb1–N1 156.4(2), O1–Sb1–N2 76.6(2), O1–Sb1–N3 77.0(2).

Die koordinierten Thiocyanate zeigen nur leicht kleinere Werte als die idealen 180° und sind damit als linear zu betrachten. Die Winkel zwischen Sb–N–C sind alle deutlich kleiner als 180° , sodass sie gewinkelt abstehen. Das koordinierte THF unterliegt einer Fehlordnung, wodurch ein Aufenthaltswahrscheinlichkeitsverhältnis von ungefähr 65 zu 35% besteht. Die Antimon–Sauerstoff-Bindungslänge beträgt 2.421(5) Å und ist damit länger als die Summe der Kovalenzradien der beiden Atome (2.03 Å).^[81] Durch die Position des THFs, welche etwas gewinkelt gegenüber der zweiten Thiocyanat-Gruppe ist, erhält das Molekül eine wippenartige Struktur.

In der massenspektrometrischen Untersuchung der Verbindung **8** mit der Elektronenstoßionisation als Ionisationsmethode konnten Peaks bei 295 und 297 m/z mit einer Intensität von 44.9 bzw. 42.3 % ermittelt werden, was der Molekülmasse von Antimontrithiocyanat entspricht. Die weiteren Fragmentierungspeaks zeigen Fragmente von Antimondithiocyanat (237 m/z mit 50.0 % und 239 m/z mit 41.0 %), Antimonmonothiocyanat (179 m/z mit 48.6 % und 181 m/z mit 34.3 %) und Antimon (121 m/z mit 11.3 % und 123 m/z mit 8.7 %). Es werden demnach zuerst die Thiocyanate abgespalten und letztlich Antimon erhalten. Der intensitätsstärkste Peak liegt bei 76 m/z und wurde zu 100 % referenziert. Dies entspricht einem CS₂-Fragment, welches durch passende Peaks bei 77 und 78 m/z mit Intensitäten von 3.7 bzw. 12.4 % bestätigt wird. Ein weiteres auftretendes Fragment ist CS welches einen Peak bei 44 m/z zeigt. Eine Clusterbildung von Antimon in Form von [Sb₂] bzw. [Sb₃] wie beim THF stabilisierten Antimontricyanid ist nicht zu erkennen.

Sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum sind Banden zu erkennen, welche den Schwingungen des THFs entsprechen (Abbildung 16). Dazu gehören mehrere Banden im Bereich von 2880 bis 3000 cm⁻¹, welche den Schwingungen der C-H-Bindungen zugeordnet werden können. Im Infrarotspektrum ist eine intensive, breite Bande im Bereich von 2200 bis 1650 cm⁻¹ erkennbar.

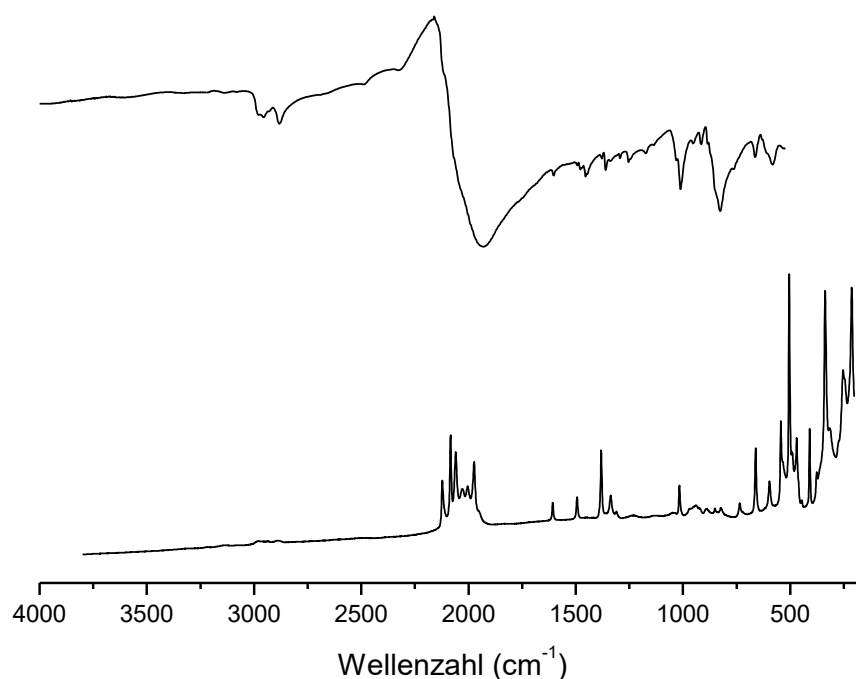
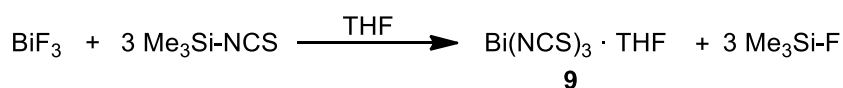


Abbildung 16: Infrarot-(oben) und Raman-Spektrum(unten) der Verbindung **8b**.

Im Raman-Spektrum ist dieser Bereich besser aufgelöst (2122 bis 1974 cm^{-1}). Dieser Bereich gehört generell zu den Schwingungen der C–N-Dreifachbindung im Thiocyanat. Die im Spektrum folgenden Banden zwischen 1607 bis 1250 cm^{-1} lassen sich vermutlich dem koordinierten THF zuordnen, da C–S-Doppelbindungen oder Sb–N-Bindungen bei geringeren Wellenzahlen zu erwarten sind. Für die Bande bei 1017 cm^{-1} im Raman-Spektrum gibt es zwei Möglichkeiten, einerseits kann sie durch Schwingungen des Ethers THF (C–O–C) und andererseits durch die Schwefelschwingung (C=S) hervorgerufen werden.

Eine analoge Reaktion lässt sich für Bismuttrithiocyanat **9** durchführen. Dabei wird eine weiße Suspension von Bismuttrifluorid in Acetonitril oder THF mit farblosem Trimethylsilylthiocyanat umgesetzt (Schema 21). Bereits nach kurzer Zeit ist eine gelbe Verfärbung zu beobachten. Durch Umkristallisieren des erhaltenen Feststoffes in THF konnten gelbe Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind, erhalten werden.



Schema 21: Synthese von $\text{Bi(NCS)}_3 \cdot \text{THF}$ (**9**).

Diese gelben Kristalle kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Das darin dargestellte Molekül besteht aus dem zentralen Bismutatatom und drei Thiocyanat-Gruppen, welche zusammen durch ein THF-Molekül stabilisiert werden. Die Koordinationssphäre wird durch benachbarte Thiocyanate bis zur Koordinationszahl 7 vervollständigt (Abbildung 17).

Wie die THF-stabilisierte Variante des Antimontrithiocyanats wird das Bismuttrithiocyanat durch ein THF-Molekül stabilisiert. Die Bismut-Stickstoff-Bindungen sind unterschiedlich lang (2.485(5), 2.412(5), 2.617(5) Å). Außerdem sind sie aufgeweitet gegenüber einer kovalenten Einfachbindung zwischen Bismut und Stickstoff (2.22 Å).^[81] Die Thiocyanate unterscheiden sich innerhalb der dreifachen Standardabweichung weder in ihrer Kohlenstoff–Stickstoff-Bindung noch in ihrer Kohlenstoff–Schwefel-Bindung. Die durchschnittliche Länge der C–N-Bindung beträgt 1.154 Å und ist damit nur geringfügig länger als eine entsprechende kovalente Dreifachbindung (1.14 Å).^[81]

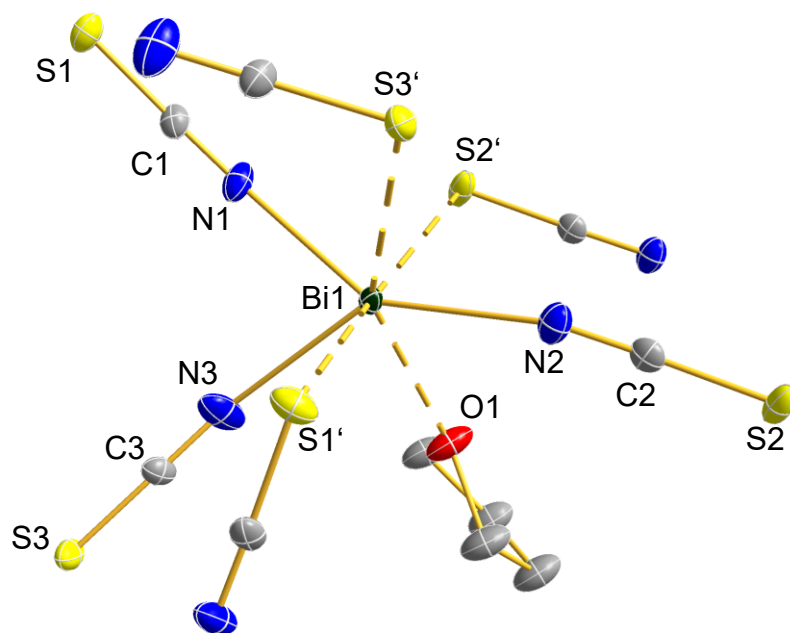


Abbildung 17: Struktur von $\text{Bi}(\text{NCS})_3 \cdot \text{THF}$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å), Abstände(Å) und Winkel($^\circ$): Bi1–N1 2.485(5), Bi1–N2 2.412(5), Bi1–N3 2.617 (5), N1–C1 1.151(7), N2–C2 1.158(7), N3–C3 1.153(7), C1–S1 1.658(6), C2–S2 1.643(5), C3–S3 1.153(7), Bi1---S1' 2.808(2), Bi1---S2' 2.847(2), Bi1---S3' 2.751(2), Bi1---O1 2.555(7), N1–Bi1–N2 147.4(2), N1–Bi1–N3 73.2(2), N2–Bi1–N3 139.3(2), Bi1–N1–C1 161.8(4), Bi1–N2–C2 159.0(4), Bi1–N3–C3 161.3(4), N1–C1–S1 178.0(5), N2–C2–S2 177.8(5), N3–C3–S3 179.0(5), O1–Bi1–N1 127.7(3), O1–Bi1–N2 73.9(5), O1–Bi1–N3 74.4(6).

Mit durchschnittlich 1.655 Å Länge liegen die Bindungslängen zwischen dem Kohlenstoff- und Schwefelatomen innerhalb des Thiocyanats zwischen einer Doppelbindung (1.61 Å) und einer Einfachbindung (1.78 Å) dieser beiden Atome.^[81] Die Winkel zwischen den Atomen am Kohlenstoff (N–C–S) zeigen, dass es sich mit etwas unter 180° um lineare Thiocyanate handelt, welche aber nicht direkt auf das Bismutatome gerichtet sind, was durch den stärker von 180° abweichenden Winkel am bindenden Stickstoff (Bi–N–C) belegt wird. Das stabilisierende THF unterliegt auch in dieser Verbindung einer Fehlordnung, die zu einem Verhältnis von 76 zu 24% der Aufenthaltswahrscheinlichkeit verfeinert wurde. Die Bindungslänge der dominierenden Lage beträgt 2.555(7) Å und entspricht damit der Erwartung einer längeren Bindung als eine kovalente Einfachbindung (2.14 Å) zwischen Bismut und Sauerstoff.^[81] In der Literatur ist eine Struktur einer Bismuttrithiocyanatverbindung von der Gruppe um Ruck publiziert worden, in der ein Wassermolekül über Sauerstoff zwei Einheiten $\text{Bi}(\text{NCS})_3$ miteinander verbrückt.^[65] Eine solche Verbrückung ist in der hier beschriebenen Struktur durch den Sauerstoff des THF Moleküls nicht vorhanden. Die Struktur von Ruck *et al.* zeigt zudem

ein Thiocyanat, welches über sein Schwefelatom zwei Einheiten $\text{Bi}(\text{NCS})_3$ und über den Stickstoff eines dritten Bismut-Zentrums koordiniert. Ein solches Thiocyanat, welches mit drei Bismutatomen verknüpft ist, ist in der hier vorgestellten Struktur nicht vorhanden. Gemeinsam haben beide Strukturen hingegen die $[4+3]$ Koordinationssphäre am zentralen Bismutatome.

Die schwingungsspektroskopischen Untersuchungen der Verbindung **9** lassen sich gut mit denen von Ruck vergleichen.^[65] Die Banden unterhalb 250 cm^{-1} können den Bismut–Stickstoff- bzw. Bismut–Schwefel-Bindungsschwingungen zugeordnet werden. Das eigene und das in der Literatur publizierte Spektrum weisen um 430 und 460 cm^{-1} Banden auf, welche von Ruck den Thiocyanat-Schwingungen zugeordnet wurden. Sowohl der Bereich zwischen 700 und 800 cm^{-1} , als auch der zwischen 800 und 900 cm^{-1} , zeigen ähnliche Banden, die ebenfalls Schwingungen des Thiocyanats als Ganzes oder der Bindungen von Kohlenstoff–Schwefel im Bereich zwischen 700 und 800 cm^{-1} im Speziellen zugeordnet werden können. Im Bereich um 2000 bis 2150 cm^{-1} sind die typischen Valenzschwingungen einer C–N-Schwingung zu erkennen. Zusätzlich sind im Gegensatz zum literaturbekannten Spektrum sehr kleine Banden im Bereich zwischen 1200 und 1500 cm^{-1} , sowie etwas eindeutiger im Bereich zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} , C–H-Schwingungen zu erkennen. Diese können daher dem, in der literaturbekannten Verbindung nicht auftretenden, THF zugeordnet werden.

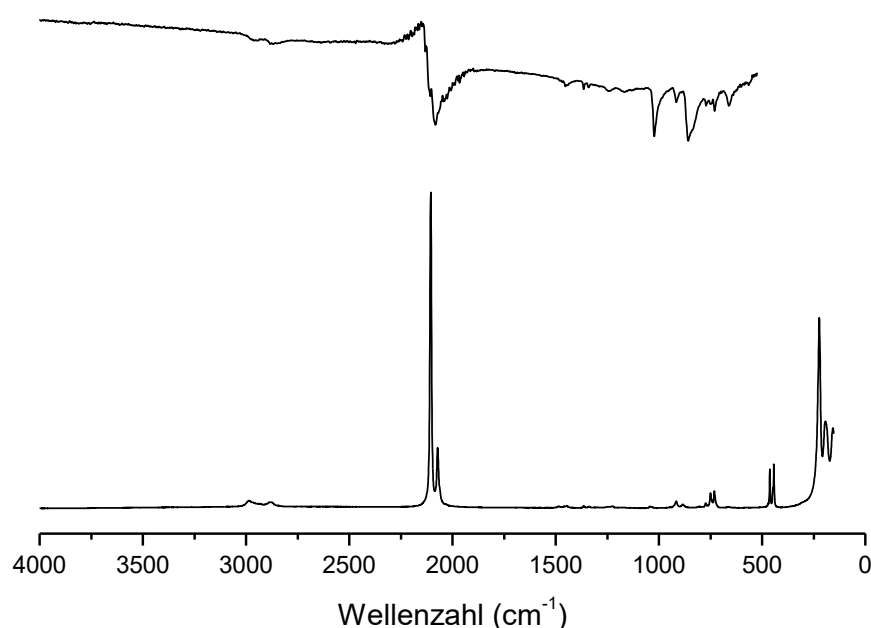


Abbildung 18: Infrarot- (oben) und Raman-Spektrum (unten) der Verbindung **9**.

Die magnetische Kernresonanzspektroskopie konnte durch eine leichte Tieffeldverschiebung der THF-Signale gegenüber dem freien deuterierten THF-Lösungsmittel im ^{13}C -NMR-Spektrum die Koordination des THF Moleküls am Bismut belegen.

Bei einer Schmelzpunktanalyse konnte eine Zersetzung des Produktes ab einer Temperatur von 121 °C beobachtet werden. Eine daraufhin durchgeführte thermogravimetrische Analyse zeigt den Zersetzungsprozess, dargestellt in Abbildung 19.

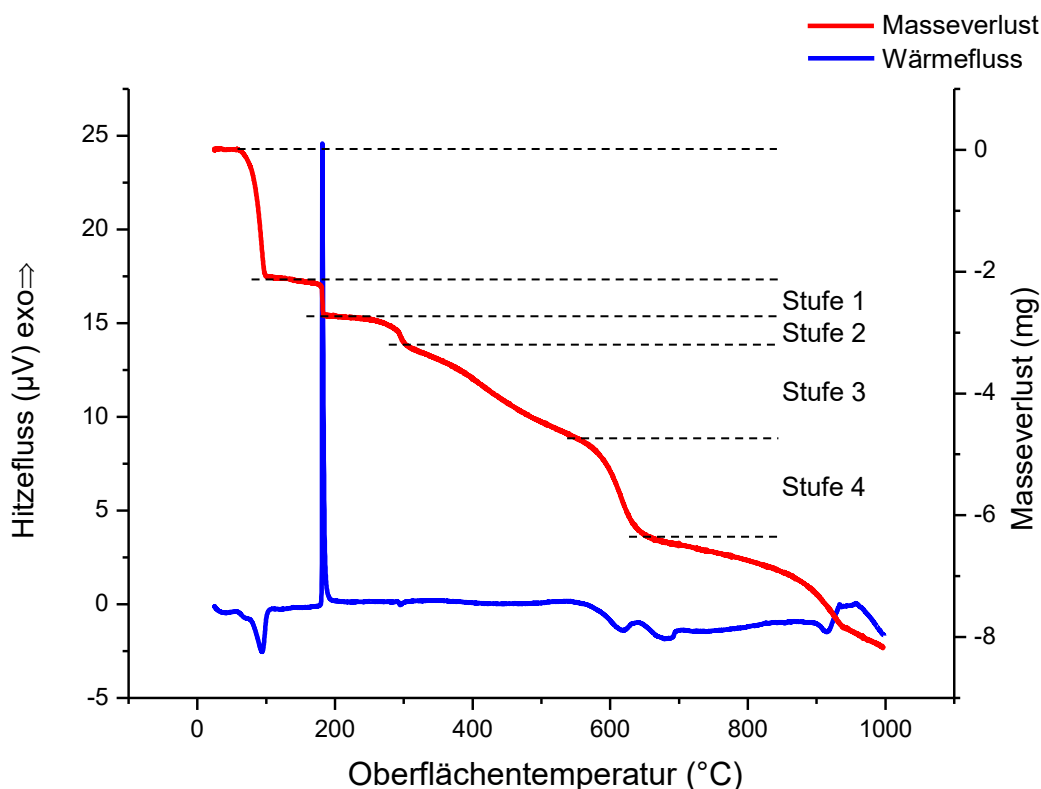


Abbildung 19: TGA Untersuchung der Verbindung $\text{Bi}(\text{NCS})_3 \cdot \text{THF}$.

Beginnend bei 76 °C (onset) ist ein erster Masseverlust zu beobachten, welcher dem koordinierten THF entspricht, auch wenn der prozentuale Anteil für THF nicht vollständig erhalten wird. Dies lässt sich mit der Beobachtung erklären, dass selbst in den durchgeführten Elementaranalysen die theoretische Werte nicht erreicht werden. Vermutlich beruht dies darauf, dass das THF bereits im Vakuum zum Trocknen der Verbindung herausgelöst wird. Dies konnte durch eine längere Trocknung im Vakuum mit erhöhten Temperaturen (100 °C) bestätigt werden. Nach der Durchführung dieses Trocknungsprozesses konnte in der durchgeführten Elementaranalyse nur noch $\text{Bi}(\text{NCS})_3$ ohne Lösemittelreste identifiziert werden. Die weitere thermische Zersetzung erfolgt anschließend in mehreren Stufen. Diese ähnelt sehr stark dem

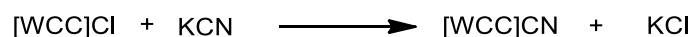
Zersetzungsprozess, der von M. Ruck und G. Koch für ihre wasserverbrückte Bismuttrithiocyanat-Verbindung beschrieben wurde.^[65] Die erste dieser Stufen ist ein exothermer Prozess, der bei 181 °C (onset) beginnt, und mit einem prozentualen Masseverlust von 3.3% damit doppelt so groß ist wie der von Ruck *et al.* für diese Stufe beschriebene. Die zweite Stufe entspricht einem Masseverlust von ebenfalls ca. 3.5% bei einer onset Temperatur von 291 °C, während die wasserverbrückte Verbindung einen Verlust von 5.4% aufweist. Die Summe des Masseverlustes aus den Stufen 1 + 2 ist in beiden Fällen ca. 7%. Die folgende Stufe 3 liegt zwischen 320 und 580 °C mit einem Masseverlust von 9.2% und liegt in derselben Größenordnung wie der literaturbekannte Wert. Bei 590 °C beginnt Stufe 4 mit einem Masseverlust von 11.8%. Die einzelnen Masseverluste lassen sich nicht genauen Bruchteilen der Verbindung zuordnen. Ruck *et al.* gehen aber von gasförmigen Verbindungen wie CS₂, (CN)₂, oder N₂ aus.^[65] Was durch die massenspektroskopische Untersuchung der analogen Antimon-Verbindung **8** und dem darin auftretenden CS₂ auch für diese Verbindung als sinnvoll zu erachten ist.

3.3 Ionische Pnictogenpseudohalogenide

3.3.1 Synthese und Charakterisierung wichtiger Edukte des Typs $[WCC]Y$ ($Y = CN, SCN$)

Für die geplanten Umsetzungen war es nötig, entsprechende Edukte zu synthetisieren, die es möglichst einfach machen, die Pseudohalogene CN und SCN zu übertragen. Daher wurden schwach koordinierende Kationen bevorzugt. Diese Kationen sind dadurch gekennzeichnet, dass ihre Ladung über ein großes Volumen verteilt ist. Dies führt zu nur schwachen Wechselwirkungen mit den Anionen und so wird eine leichte Übertragung dieser Anionen auf andere Reaktionspartner ermöglicht.

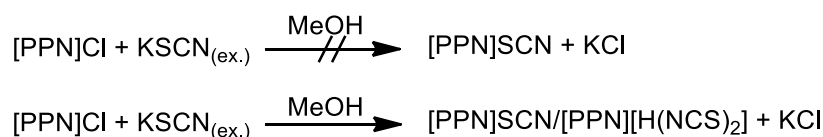
Für die hier vorliegende Arbeit wurden basierend auf Erfahrungen im Arbeitskreis die Anionen Tetraphenylphosphonium ($[PPh_4]^+$) und Bis(triphenylphosphin)iminium ($[PPN]^+$) gewählt.^[51,89] Die Synthese der entsprechenden Cyanide und Thiocyanate erfolgte anhand leicht modifizierter Literaturvorschriften (Schema 22).^[90,91]



Schema 22: Synthese von $[WCC]CN$ ($[WCC]^+ = [PPh_4]^+, [PPN]^+$).

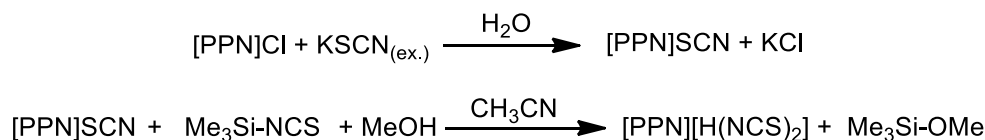
Die Cyanide konnten demnach gebildet werden, indem das Chlorid-Salz in Methanol mit einem Überschuss an Kaliumcyanid umgesetzt wurde. Die Isolierung der Produkte $[PPh_4]CN$ (**10**) und $[PPN]CN$ (**11**) erfolgte durch Extraktion des getrockneten Reaktionsgemisches mit Acetonitril. Aufgrund der besseren Löslichkeit der Produkte in diesem Lösungsmittel konnten die Ausbeuten gegenüber der Literatur, nach fraktionierter Kristallisation, generell erhöht werden. Dies gelang dadurch, dass das Lösemittel Acetonitril nicht vollständig und nicht zu schnell entfernt wurde. Die sonst im Produkt verbleibenden Verunreinigungen können nur schwer durch mehrmalige erneute Kristallisation entfernt werden. Der Prozess der Kristallisation konnte durch Zusetzen eines unpolaren Lösemittels weiter unterstützt werden.

Die Arbeiten von Alrik Stoffers zeigten eine größere Neigung zur Kristallisation der Cyanid-Verbindungen mit dem Kation $[PPN]^+$. Basierend darauf wurde dieses Kation für die Thiocyanat-Synthese bevorzugt.^[22] Die ersten Versuche wurden in Analogie zu der Cyanid-Synthese durchgeführt. Nach der Aufarbeitung konnten Kristalle erhalten werden, deren Analyse zeigte, dass nicht das gewünschte Produkt $[PPN]SCN$ entstanden ist (Schema 23).



Schema 23: Versuch der Umsetzung zum Thiocyanat [PPN]SCN in Methanol.

Die durchgeführte Einkristallröntgenstrukturanalyse veranschaulichte, dass ein Äquivalent der Rhodanwasserstoffsäure mit einkristallisiert ist. Die Ergebnisse der Elementaranalyse zeigten zudem, dass ein Stoffgemisch der gewünschten und der im Kristall identifizierten Verbindung wahrscheinlich ist. In einem nächsten Schritt wurde der Syntheseweg weiter optimiert. Es gelang, das gewünschte [PPN]SCN (**12a**) nach einer anderen modifizierten Literatursynthese zu erhalten.^[89] Für die Verbindung [PPN][H(NCS)₂] (**13**) konnte ein direkter Syntheseweg etabliert werden (Schema 24). Durch diese Untersuchungen und Modifizierungen konnten die Verbindungen [PPN]SCN, [PPN]SCN·THF und [PPN][H(NCS)₂] sauber erhalten und auch strukturell charakterisiert werden.



Schema 24: Modifizierte Syntheserouten zu [PPN]SCN und [PPN][H(NCS)₂].

Im Oktober 2016 veröffentlichten Nuzzo *et al.* die Isolierung von Kristallen, welche die Rhodanwasserstoffsäure in [PPh₄]SCN einkristallisiert zeigten.^[92] Diese Kristalle wurden als Nebenprodukt einer Reaktion von Urantetrachlorid mit Natriumthiocyanat und Tetraphenylphosphoniumchlorid erhalten.^[92] Aus der anschließend beschriebenen direkten Synthese mittels Einleiten der frisch dargestellten Säure HSCN in eine Lösung von [PPh₄]SCN konnten keine Kristalle, die für die Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet waren, erhalten werden.^[92] Die durchgeführte Elementaranalyse konnte die Identität der Verbindung ebenfalls nicht belegen. Die Identität des Produktes [PPh₄][H(SCN)₂] aus der direkten Synthese belegten Nuzzo *et al.* letztlich mittels Infrarot- und UV/Vis-Spektroskopie, sowie dem Abgleichen der Daten der Pulverröntgendiffraktion mit den dafür berechneten, theoretischen Daten.^[92]

Die in dieser Arbeit erhaltenen Kristalle zeigen das gleiche Strukturmerkmal. Die Rhodanwasserstoffsäure kristallisiert in ein anderes Thiocyanatsalz, in diesem Fall [PPN]SCN (Abbildung 20). Die Elementaranalyse belegt die Reinheit der Verbindung innerhalb von 0.5% Abweichung zu den theoretischen Werten. Die Verbindung besitzt gegenüber [PPN]SCN

(193 °C) einen deutlich reduzierten Schmelzpunkt bei 129 °C. Die Zersetzung erfolgt aber ähnlich wie [PPN]SCN bei über 400 °C.

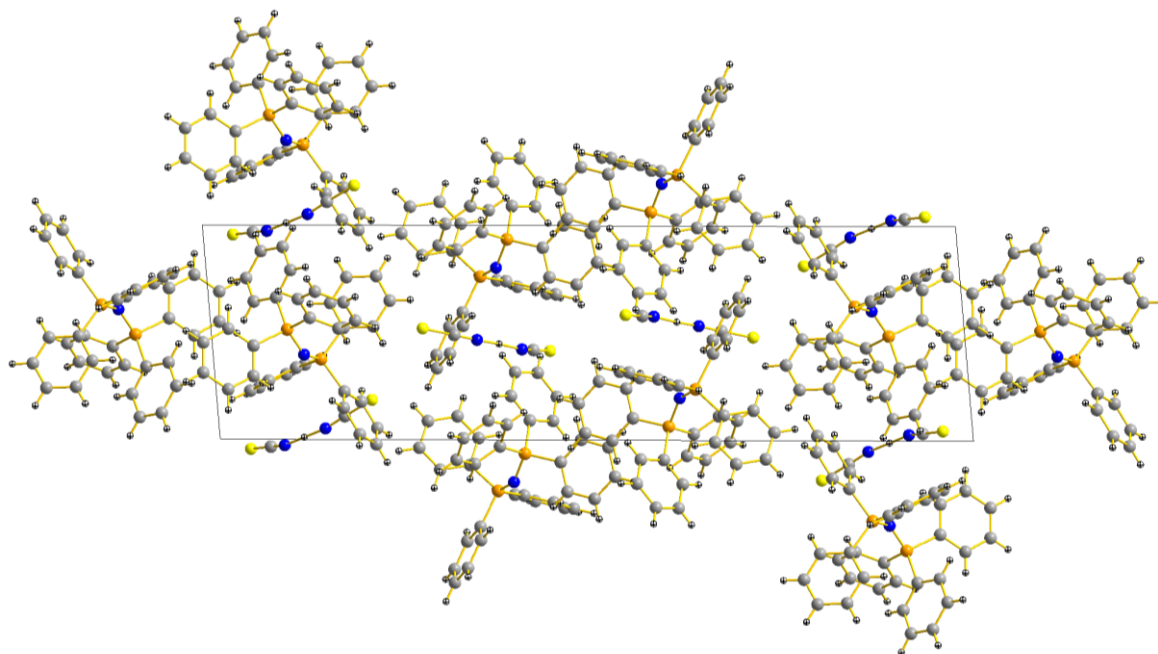


Abbildung 20: Elementarzelle von **13** in Richtung *b*-Achse.

Die farblosen Kristalle der Verbindung [PPN][H(NCS)₂] kristallisieren im triklinen Kristallsystem mit der Raumgruppe $P\bar{1}$. In der Elementarzelle befinden sich vier Einheiten der Verbindung. Als Anion wird die über eine Wasserstoffbrücke interagierende Rhodanwasserstoffsäure und das zweite Thiocyanat betrachtet (Abbildung 21).

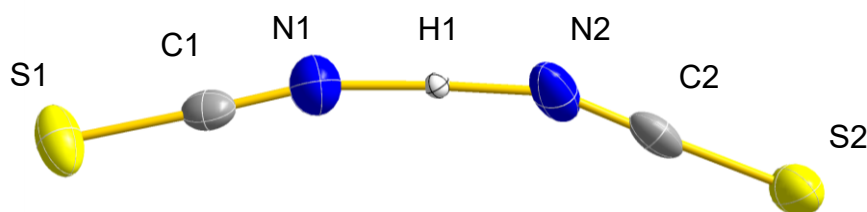


Abbildung 21: Struktur des wasserstoffverbrückten Thiocyanats **13**. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Ausgewählte Bindungslängen(Å), Abstände(Å) und Winkel(°): N1–H1 1.33(5), N2–H1 1.21(5), N1–C1 1.155(6), C1–S1 1.615(5), N2–C2 1.155(6), C2–S2 1.606(5), N1---N2 2.533(7), N1–H1–N2 173(5), H1–N1–C1 151(2), H1–N2–C2 169(2), N1–C1–S1 178.5(4), N2–C2–S2 179.0(5).

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoff-, Kohlenstoff- und Schwefelatomen der einen Thiocyanatgruppe unterscheiden sich nicht von denen der entsprechenden Bindungen in der anderen Thiocyanatgruppe. Die Kohlenstoff–Stickstoff-Bindungen entsprechen mit 1.155 Å

nahezu denen einer C–N-Dreifachbindung (1.14 \AA).^[81] Sie sind innerhalb der dreifachen Standardabweichung nicht von denen in der Struktur von Nuzzo *et al.* zu unterscheiden.^[92] Die Thiocyanatgruppen sind beide so orientiert, dass die Bindung des Wasserstoffatoms über das Stickstoffatom erfolgt. Der Abstand der Stickstoffatome zueinander beträgt 2.533 \AA und ist kürzer als der in der Struktur von Nuzzo *et al.* beschriebene Abstand (2.577 \AA).^[92] Die Stickstoff–Wasserstoff-Bindungen in der Struktur sind im Gegensatz zur literaturbekannten Verbindung nicht voneinander zu unterscheiden. Mit 1.611 \AA liegen die Kohlenstoff–Schwefel-Bindungen im idealen Bereich einer entsprechenden kovalenten Doppelbindung. Weder in der publizierten Struktur noch in der eigenen treten Fehlordnungen auf.^[92] Die Abbildung 21 zeigt, dass die anionische Einheit der Verbindung gewinkelt kristallisiert, dabei beträgt der N1-H1-N2-Winkel $173(5)^\circ$ und liegt damit im Rahmen der dreifachen Standardabweichung in der Nähe einer Linearen Struktur. Die sich anschließenden Thiocyanat-Gruppen sind jedoch stärker abgewinkelt ($\angle \text{H1-N1-C1 } 151(2)^\circ$, $\angle \text{H1-N2-C2 } 169(2)^\circ$). Eine entsprechend erwartete N–H-Bande im Infrarotspektrum konnte jedoch nicht gefunden werden. Der Vergleich der Infrarot und Raman-Spektren der verbrückten Verbindung und der ursprünglich erwarteten Verbindung [PPN]SCN zeigt große Übereinstimmungen aufgrund desselben Kations. Des Weiteren ist eine Bandenverbreiterung für die CN-Bande zu beobachten (Abbildung 22).

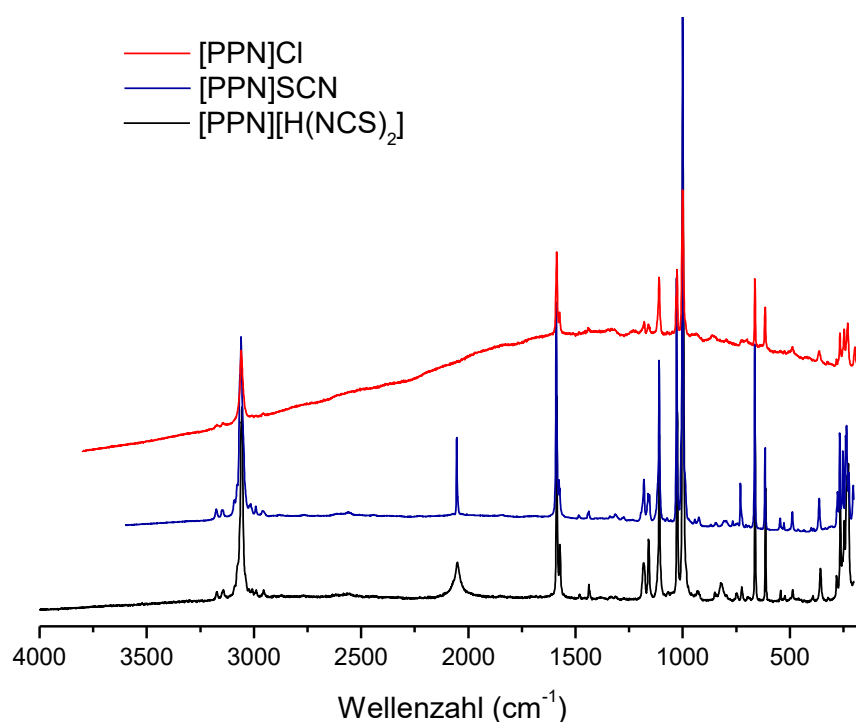
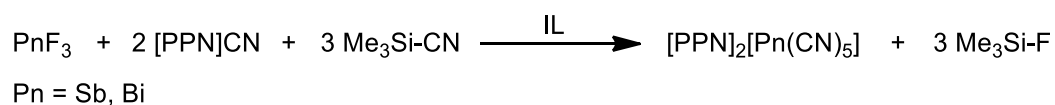


Abbildung 22: Vergleich der Raman-Spektren von [PPN]Cl, [PPN]SCN und [PPN][H(SCN)₂].

3.3.2 Die schwereren Pnictogenyanide

Die Synthese der neuartigen Pnictogenanionen $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{CN})_5]$ bzw. $[\text{PPN}]_2[\text{Bi}(\text{CN})_5]$ in einem Lösemittel wie Acetonitril gelang erst kürzlich in unserem Arbeitskreis.^[40] Beim Einsatz einer Ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel war daher von Interesse, ob eine analoge Reaktion zu beobachten wäre (Schema 25).

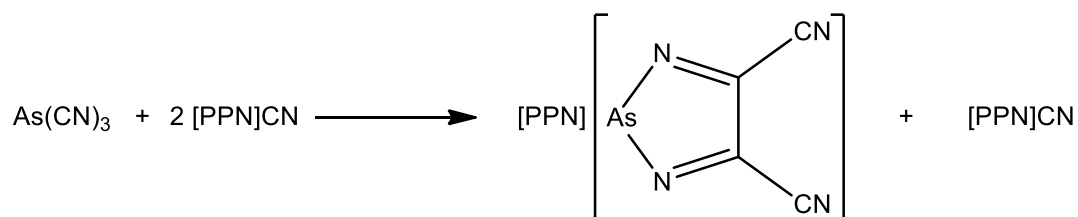


Schema 25: Synthese von anionischen Pnictogenyaniden.

Die Durchführung der entsprechenden Versuche zeigte jedoch, dass keine der zuvor ermittelten Verbindungen, unabhängig von den eingesetzten stöchiometrischen Verhältnissen oder der eingesetzten ionischen Flüssigkeit, nachgewiesen werden konnte. Eine reine Isolierung war nicht möglich. Es konnte meist eine Verfärbung ins Schwarze beobachtet werden, was auf die Zersetzung des Imidazoliumkations durch Angriff des freien Cyanids am Imidazolium zurückgeführt werden kann. Die isolierten Feststoffe zeigten amorphe Substanzen in Form von Wellen in Ramanspektren, sodass keine weitere Charakterisierung der isolierten Substanz möglich war. Es konnten nur vereinzelt Kristalle schlechter Qualität erhalten werden. Diese zeigten eine Metathese der eingesetzten Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ mit dem Reaktanden $[\text{PPN}]\text{CN}$ und die Bildung von $[\text{PPN}][\text{OTf}]$. Das lässt vermuten, dass neben der Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit durch das freie Cyanid die isolierten Feststoffe polymeres Antimon- bzw. Bismut(III)cyanid sein könnten. Deren Charakterisierung war jedoch durch die Verunreinigung mit der teilweise zersetzten Ionischen Flüssigkeit mit den Methoden der Infrarotspektroskopie, Ramanspektroskopie oder Elementaranalyse nicht möglich.

3.3.3 Ein Azarsolid-Ring

In der Doktorarbeit von Alrik Stoffers konnte im Falle des Arsens die Bildung des Anions 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolid, in Form eines Ringes, belegt werden.^[22,93] Die Reaktion zur Bildung dieses Ringes konnte in einer reinen Ionischen Flüssigkeit nicht nachgewiesen werden (Schema 26).



Schema 26: Synthese des Anions 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolid.

In Versuchen mit Gemischen aus Acetonitril und Ionischer Flüssigkeit in verschiedenen Verhältnissen (2:1, 1:1, 2:1) konnten Kristalle der Verbindung isoliert und mit Hilfe einer Zellbestimmung identifiziert werden (Abbildung 23) [Datensatz zur Verfügung gestellt von Alrik Stoffers]. Beim Versuch, die Ionische Flüssigkeit durch Waschen mit anderen Lösungsmitteln wie Pentan oder Ether vom Produkt zu entfernen, löste sich die Verbindung vollständig und konnte anschließend nicht wieder isoliert werden.

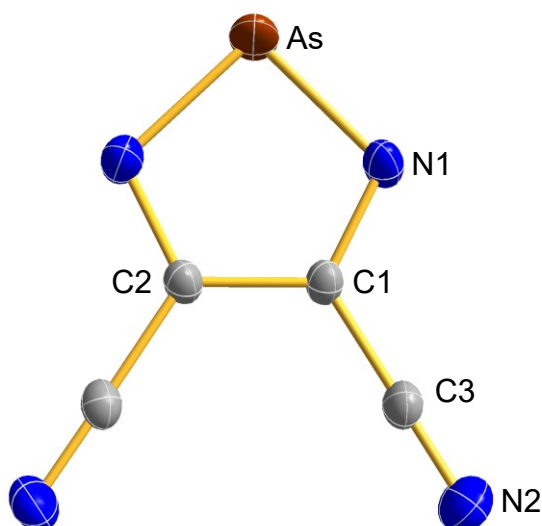


Abbildung 23: Struktur des Anions 4,5-Dicyano-1,3,2-diazarsolid. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K.

Die Kristallisation erfolgt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Interessant ist, dass das Arsenatom im Anion nur noch Bindungen zu Stickstoffatomen aufweist, wohingegen die Ausgangsverbindung As(CN)_3 nur Arsen–Kohlenstoff-Bindungen aufweist. Die Bindungslänge dieser neu geknüpften Arsen–Stickstoff-Bindung liegt durchschnittlich bei 1.797 Å und ist damit etwas länger als eine Doppelbindung (1.74 Å) zwischen diesen Atomen.^[81] Auch die weiteren Bindungen innerhalb dieses heterocyclischen Ringes liegen zwischen einer entsprechenden Doppelbindung und einer Einfachbindung, während die

gebundenen Cyanid-Gruppen typische Bindungslängen für eine entsprechende Dreifachbindung in den Cyaniden zeigen (Tabelle 12).

Tabelle 12: Bindungslängen in der Verbindung [PPN][AsC₄N₄] im Vergleich zu theoretischen Werten.^[81,93]

Bindung	Bindungslänge (Å)	theo. Einfach- bindung (Å)	theo. Doppel- bindung (Å)	theo. Dreifach- bindung (Å)
As - N1	1.801(2)	1.92	1.74	1.60
N1 - C1	1.334(2)	1.46	1.27	1.14
C1 - C2	1.410(2)	1.50	1.34	1.20
C1 - C3	1.442(3)	1.50	1.34	1.20
C3 - N2	1.144(2)	1.46	1.27	1.14

3.3.4 NMR-spektroskopische-Versuche mit P(CN)₃ in ILs

Im Rahmen der neutralen Verbindungen konnte bereits die Synthese von P(CN)₃ in einer Ionischen Flüssigkeit wie [BMIm][OTf] gezeigt werden. Eine Untersuchung mittels ³¹P-NMR-Spektroskopie einer entsprechenden Lösung über zwei Tage zeigte für diese IL nur ein Signal bei -139 ppm Verschiebung und somit die Stabilität des Phosphortricyanids in der IL.

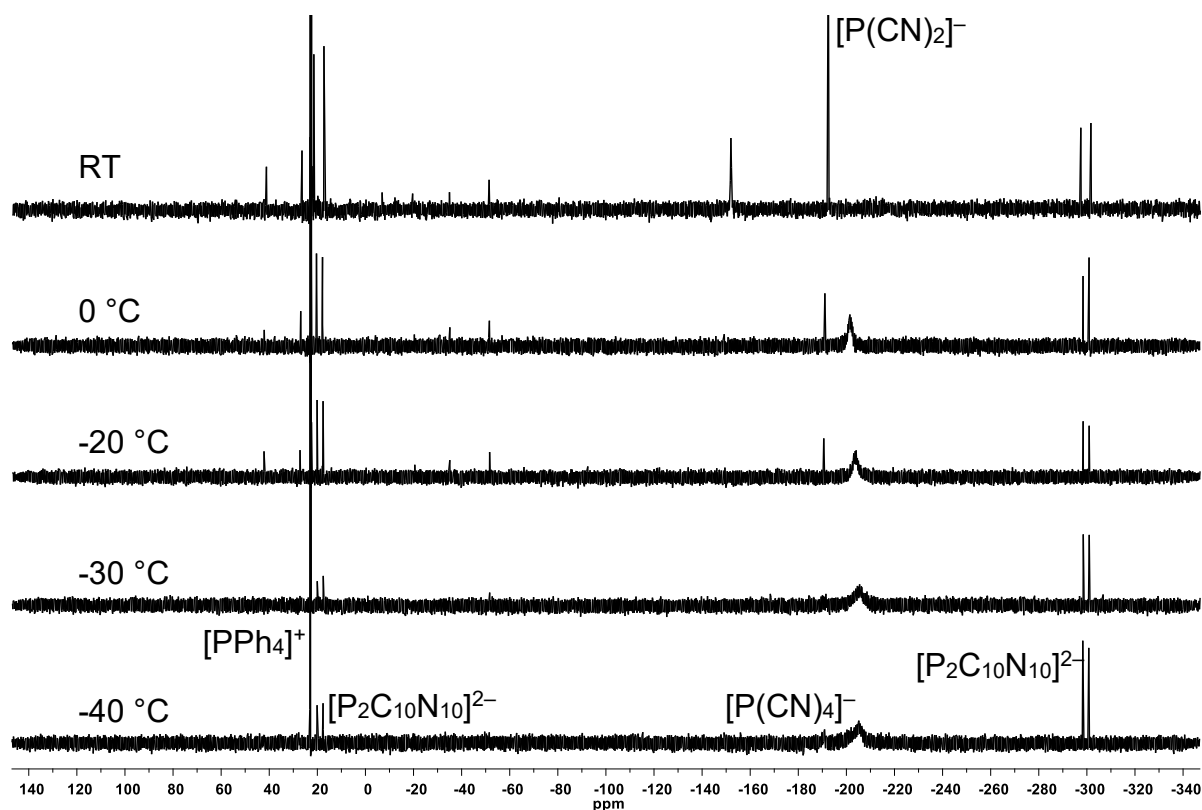
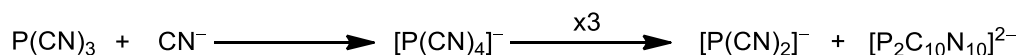


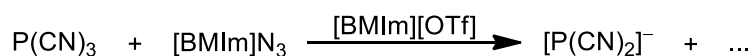
Abbildung 24: Tieftemperatur ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte von $\text{P}(\text{CN})_3$ und $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ in der IL $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$.

Die Zugabe von $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ zu gelöstem $\text{P}(\text{CN})_3$ in der IL $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ führt zu einer Reaktion, deren Produkt ein Gemisch von Dicyanphosphin, dem "ungewöhnlichen" Anion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ und anderen nicht weiter identifizierten Bestandteilen ist. Weitere Tieftemperatur-Messungen (Abbildung 24) zeigen, dass es sich um die bereits von Schmidpeter *et al.* beschriebene Reaktion zum $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ Anion handelt, welches jedoch instabil ist und zum Dicyanphosphid und dem "ungewöhnlichen" Anion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$ weiter reagiert (Schema 27).^[26]



Schema 27: Bildung und Zersetzung des Anions $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$.

In einem weiteren Versuch wurde das bereits in der IL $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ gelöste $\text{P}(\text{CN})_3$ mit einer weiteren Ionischen Flüssigkeit dem $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ versetzt (Schema 28).



Schema 28: Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit $[\text{BMIm}]\text{N}_3$ in der IL $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$.

Bei dieser Reaktion ist die Bildung des Dicyanphosphids dominant. Die Beobachtung über mehrere Tage zeigt (Abbildung 25), dass dieses mit der Zeit jedoch abgebaut wird und ein Signal bei 263 ppm dominant wird. Es konnte jedoch kein Feststoff und damit keine Kristalle aus diesem Gemisch an Ionischen Flüssigkeiten isoliert werden, wodurch eine weitere Aufklärung nicht möglich war. Das Signal bei -256 ppm könnte in Analogie zu den Untersuchungen von Schmidpeter *et al.* bezüglich $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ (-245 ppm) auf das gemischte $[\text{P}(\text{CN})_3(\text{N}_3)]^-$ hindeuten.^[26]

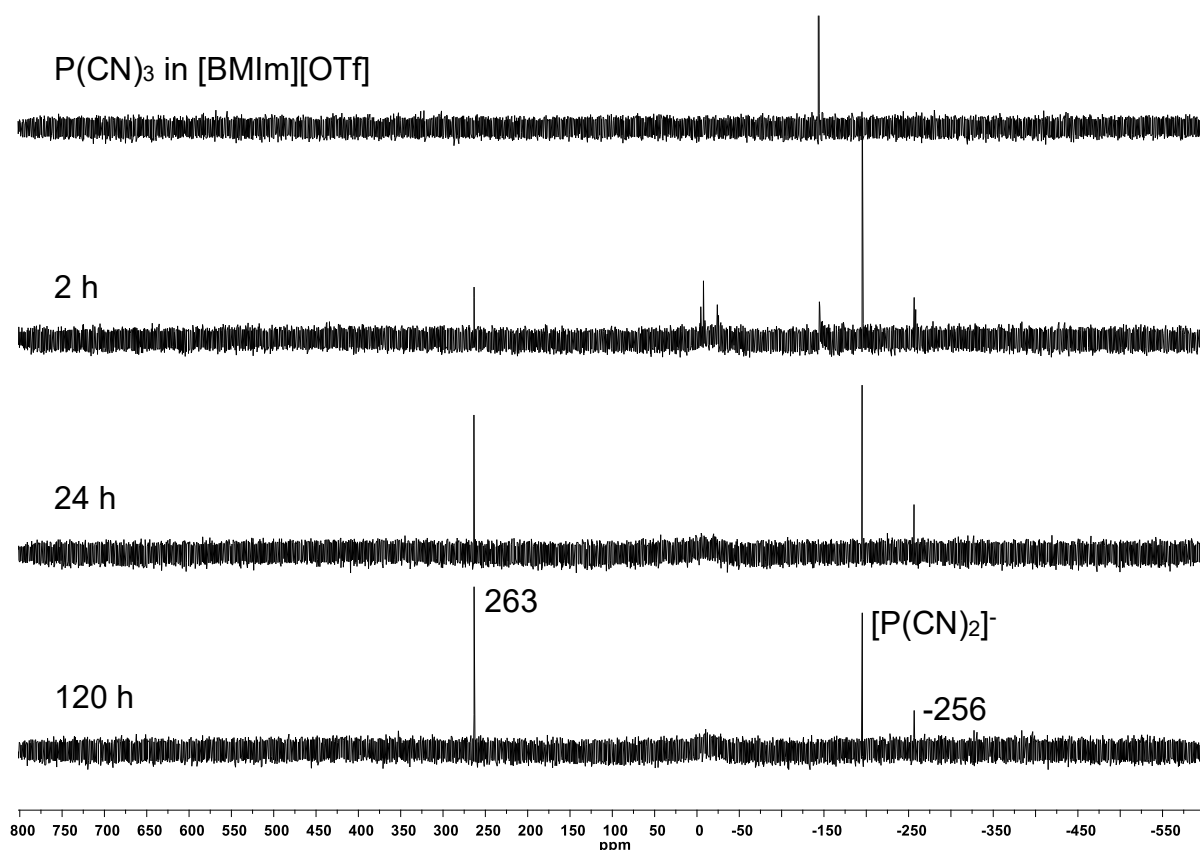
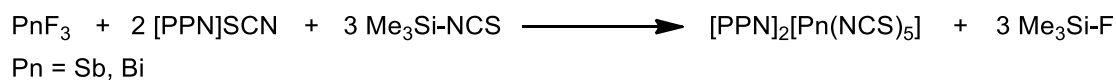


Abbildung 25: ^{31}P -NMR-Spektroskopische Untersuchung der Umsetzung von $\text{P}(\text{CN})_3$ mit freiem N_3^- in einer IL.

3.3.5 Pnictogenthiocyanate

Basierend auf den Untersuchungen der *in situ* Synthese der anionischen Pnictogencyanide im Arbeitskreis^[40] sollten analoge Versuche für die Pnictogenthiocyanate zunächst in gängigen Lösemitteln wie Acetonitril oder THF durchgeführt werden (Schema 29).



Schema 29: Allgemeine Darstellung von anionischen Pnictogenthiocyanaten.

[PPN]₂[Sb(NCS)₅] (14)

Die Verbindung kann durch Umsetzen der farblosen Lösung von Antimontrifluorid und [PPN]SCN mit der farblosen Flüssigkeit Trimethylsilylisothiocyanat erhalten werden. Die isolierte Verbindung weist einen Schmelzpunkt von 141 °C auf und zersetzt sich bei Temperaturen über 400 °C. Die Verbindung kann aus THF umkristallisiert werden.

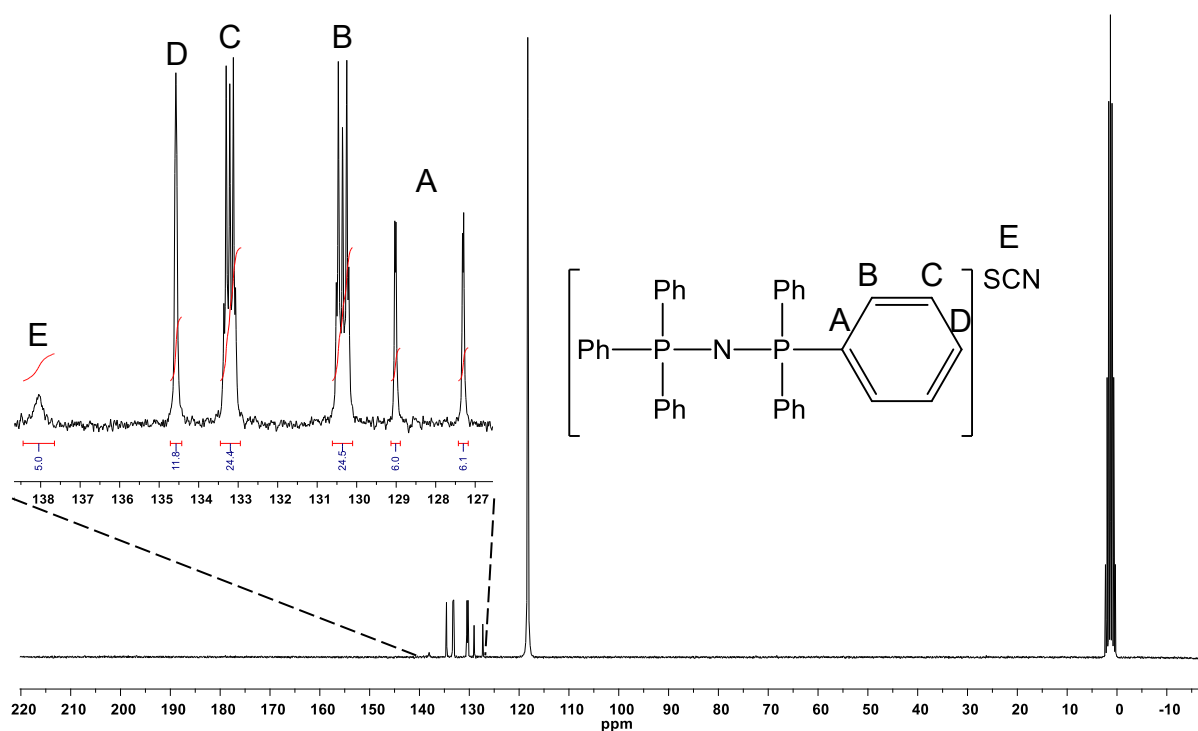


Abbildung 26: ¹³C-IG-NMR Spektrum der Verbindung [PPN]₂[Sb(NCS)₅].

Die ¹³C-IG-NMR-Methode ermöglicht es, durch Verringerung des Kern-Overhauser-Effektes ein ¹³C-NMR-Spektrum zu erhalten, welches die Integration der Flächen unter den Signalen und damit die Bestimmung der Anzahl der Kohlenstoffatome ermöglicht. Für die Verbindung [PPN]₂[Sb(NCS)₅] (**14**) war es so möglich, anhand der Kalibrierung und dem Abgleich mit den Signalen des Kations [PPN]⁺ zu bestimmen, dass das Anion fünf Thiocyanat-Gruppen enthält

(Abbildung 26). Die Verschiebung von 138 ppm für die Kohlenstoffatome der Thiocyanat-Gruppen ist dabei am weitesten tieffeldverschoben von den Signalen dieser Verbindung. Die weiteren Signale können dem Kation $[\text{PPN}]^+$ und dem Lösungsmittel Acetonitril zugeordnet werden. Für das Kation sind die zu erwartenden Signale der Phenylringe im Bereich für aromatische Signale zu erkennen. Es sind getrennte Signale für die Kohlenstoffatome in *para*-, *meta*-, *ortho*- und *ipso*-Position gegeben. Die *p*-Position (134.6 ppm) zeigt nur ein Singulett und liegt von diesen am weitesten tieffeldverschoben. Die *m*- (133.2 ppm) und *o*-Position (130.4 ppm) zeigen eine Aufspaltung höherer Ordnung, während die Kohlenstoffatome in *i*-Position Dubletts von Dubletts als Signal durch Kopplung mit den Phosphoratomen zeigen.

Die erhaltenen Kristalle kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier asymmetrische Einheiten, die die ternäre Verbindung $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{NCS})_5]$ enthalten (Abbildung 27). Die Kationen bilden einen Rahmen. Sie befinden sich mittig in der Elementarzelle und auf der Grenze zwischen zwei Elementarzellen. Im Zwischenraum befinden sich Schichten der Anionen. Zwei der Anionen liegen innerhalb der Elementarzelle, während vier weitere auf den Grenzen liegen und jeweils zur Hälfte der benachbarten Zelle gehören.

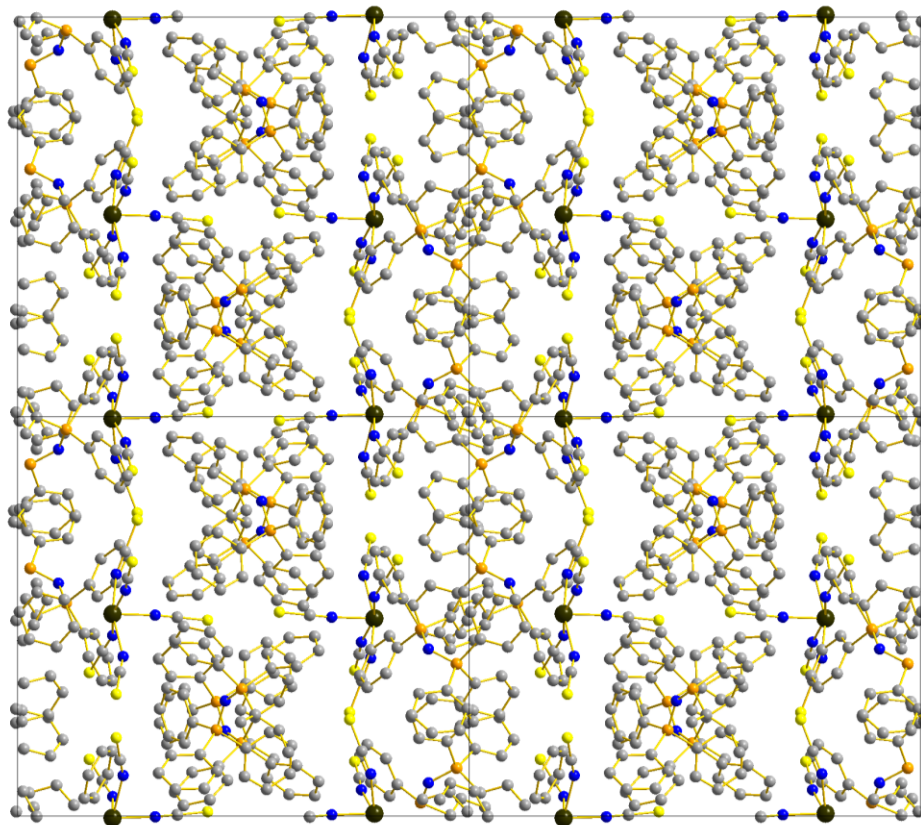


Abbildung 27: Vier gefüllte Elementarzellen von **14** mit Blickrichtung entlang der *c*-Achse. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

Das Anion besteht aus dem zentralen Antimonatom und fünf Thiocyanat-Gruppen (Abbildung 28) und bildet eine verzerrt quadratisch pyramidale Struktur aus. Die Thiocyanat-Gruppen sind in allen Fällen über das Stickstoffatom an das Antimonatom gebunden. Dies erfolgt mit fünf verschiedenen Bindungslängen, welche von 2.045(3) bis 2.322(4) Å reichen. Die vier Sb–N-Bindungen in der verzerrt quadratischen Ebene sind länger als eine kovalente Einfachbindung, die 2.11 Å zwischen Antimon- und Stickstoffatomen lang wäre.^[81] Die fünfte Sb–N-Bindung zur entsprechenden fünften Thiocyanat-Gruppe, welches die "Spitze" der Pyramide bildet, ist etwas kürzer als die erwartete Länge der Summe der Kovalenzradien. Durch die dreifache Standardabweichung erhält man einen möglichen Bindungslängenbereich von 2.036 bis 2.054 Å. Dieser Bereich ist immer noch deutlich länger als die Länge einer entsprechenden Doppelbindung (1.90 Å) zwischen den Atomen Antimon und Stickstoff.

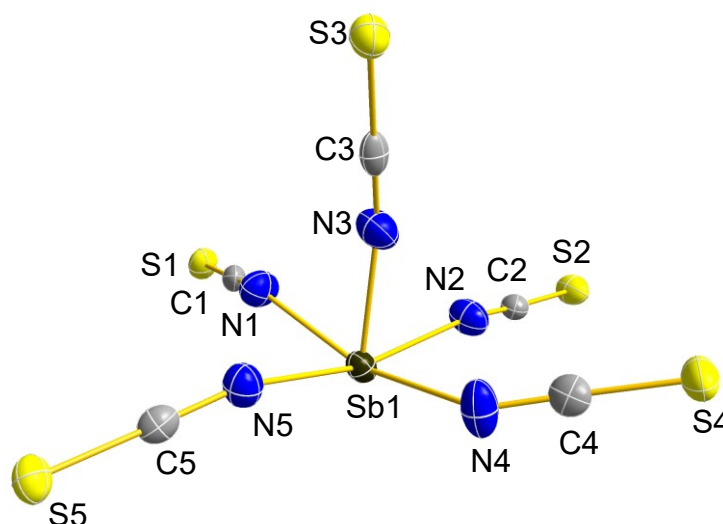


Abbildung 28: Molekülstruktur des Anions $[\text{Sb}(\text{NCS})_5]^{2-}$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Ausgewählte Bindungslängen(Å) und Winkel(°): Sb1–N1 2.322(4), Sb1–N2 2.254(4), Sb1–N3 2.045(3), Sb1–N4 2.206(3), Sb1–N5 2.284(3), N1–C1 1.154(5), C1–S1 1.620(4), N2–C2 1.158(5), C2–S2 1.609(4), N3–C3 1.171(4), C3–S3 1.591(4), N4–C4 1.163(5), C4–S4 1.606(4), N5–C5 1.173(5), C5–S5 1.617(4), N1–Sb1–N2 90.7(2), N1–Sb1–N3 79.5(2), N1–Sb1–N4 162.4(2), N1–Sb1–N5 90.3(2), N2–Sb1–N3 81.3(2), N2–Sb1–N4 88.4(2), N2–Sb1–N5 163.2(2), N3–Sb1–N4 83.0(2), N3–Sb1–N5 82.3(2), N4–Sb1–N5 85.5(2), C1–N1–Sb1 149.9(3), C2–N2–Sb1 169.1(3), C3–N3–Sb1 161.2(3), C4–N4–Sb1 140.1(3), C5–N5–Sb1 149.8(3), N1–C1–S1 178.9(4), N2–C2–S2 177.5(4), N3–C3–S3 178.5(4), N4–C4–S4 177.4(4), N5–C5–S5 178.2(3).

Die Bindungslängen zwischen den Stickstoff- und Kohlenstoffatomen der Thiocyanat-Gruppen überschneiden sich im Rahmen des Drei-Sigma-Kriteriums und sind als gleich lang, mit einer durchschnittlichen Länge von 1.164 Å, zu betrachten. Diese Bindungen liegen damit zwischen denen einer Dreifachbindung (1.14 Å) und einer Doppelbindung (1.27 Å), tendieren aber zur

Dreifachbindung. Die Bindungslängen zwischen Kohlenstoff und Schwefel in der Basisebene der Pyramide lassen sich nicht unterscheiden und besitzen eine durchschnittliche Länge von 1.613 Å. Die fünfte C–S-Bindung in der Thiocyanat-Gruppe, welches die Spitze der Pyramide bildet, ist kürzer und lässt sich mit seiner Länge von 1.591(4) Å von zwei C–S-Bindungen in der Basis differenzieren. Eine Doppelbindung zwischen Kohlenstoff- und Schwefelatomen wäre nach der Summe der Kovalenzradien 1.61 Å lang.^[81] Das zeigt, dass die Bindungen in der Basis der Pyramide durchschnittlich eine C–S-Doppelbindung aufweisen, während die der Spitze leicht verkürzt ist. Die Winkel zwischen den Atomen N–Sb–N innerhalb der verzerrt quadratischen Ebene zeigen 90° oder etwas geringere Werte. Die Winkel zur "Spitze" sind alle geringer als 90° und liegen durchschnittlich bei ca. 81.5°. Die N–C–S Winkel in den Thiocyanaten sind innerhalb der dreifachen Standardabweichung nicht voneinander zu unterscheiden und betragen durchschnittlich 178.1°.

Mit den schwingungsspektroskopischen Methoden Infrarot- und Raman-Spektrometrie konnten verschiedene Banden erkannt und zugeordnet werden. In Abbildung 29 werden die Raman-Spektren der Verbindungen [PPN]Cl und [PPN]₂[Sb(NCS)₅] gegenübergestellt. Dies veranschaulicht, dass beide Spektren durch Banden des Kations [PPN]⁺ dominiert werden. Neben den C–H-Deformationsschwingungen über 3000 cm⁻¹ können fast alle Banden zwischen 1700 und 800 cm⁻¹ dem Kation zugeordnet werden. Die Banden um 2000 cm⁻¹ treten hingegen nur in der Verbindung **14** auf, weswegen sie dem Anion zugeordnet werden können. Ein Vergleich mit tabellierten Werten zeigt, dass dies die CN-Schwingungen des Thiocyanats im Anion sind. Im Fingerprintbereich unter 1000 cm⁻¹ sind beispielsweise Banden im Bereich um 500 cm⁻¹ zu erkennen, die deutlich intensiver und breiter in Verbindung **14** auftreten als in [PPN]Cl, weshalb weitere Schwingungen, wie die CS-Schwingungen des Thiocyanats, hier zu finden sind. Bei noch kleineren Wellenzahlen sind schließlich noch Banden für die Schwingungen der Sb–N-Bindungen im Anion zu erwarten, welche sich aber durch Überlagerungen nicht eindeutig von den Banden des Kations in diesem Bereich differenzieren lassen.

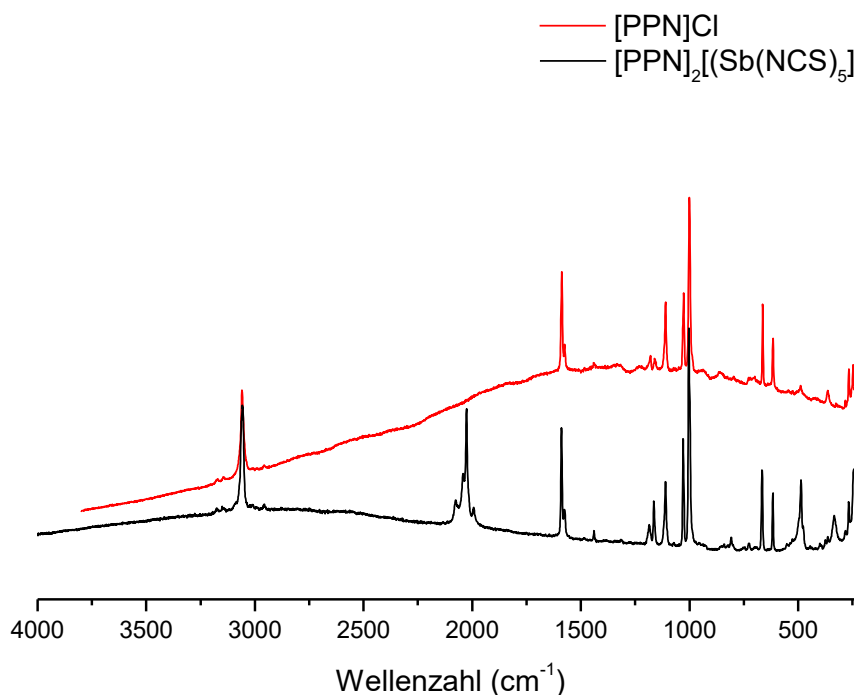


Abbildung 29: Gegenüberstellung der Raman-Spektren von [PPN]Cl und [PPN]₂[Sb(NCS)₅].

In einer analogen Umsetzung einer weißen Suspension von Bismuttrifluorid und [PPN]SCN in Acetonitril mit der farblosen Flüssigkeit Trimethylsilylisothiocyanat konnten gelbe Kristalle, in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$, isoliert werden. In Abbildung 30 sind vier Elementarzellen der Verbindung [PPN]₂[Bi(NCS)₃(SCN)₂(THF)] (**15**) mit Blickrichtung entlang der b -Achse dargestellt. Anhand der rot-dargestellten Sauerstoffatome des THF Moleküls ist die zweizählige Schraubenachse dieser Struktur gut zu erkennen.

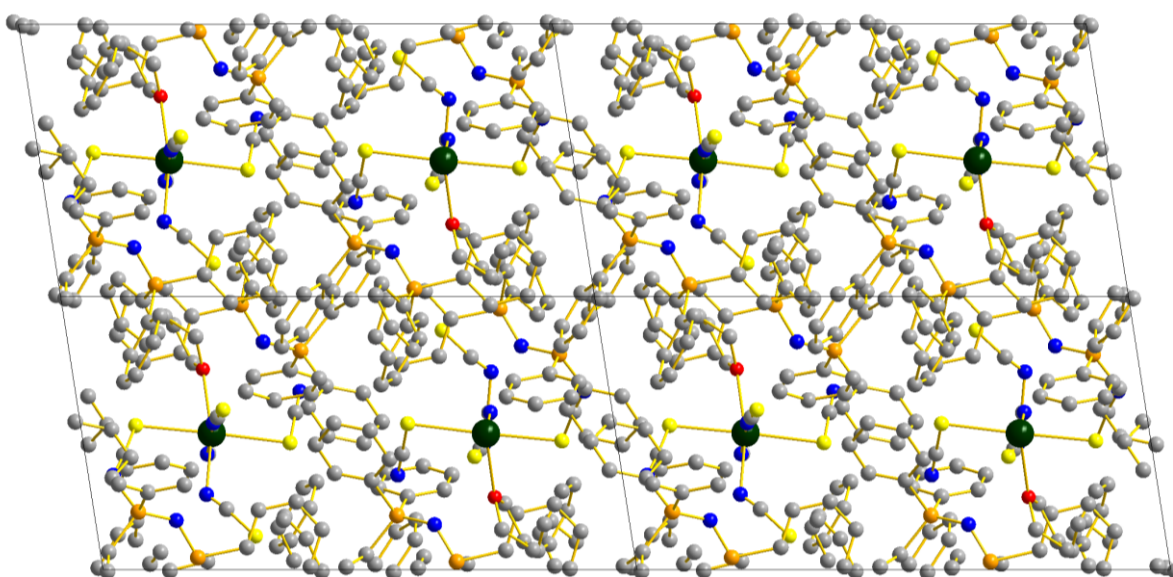


Abbildung 30: Elementarzellen der Verbindung **15** betrachtet entlang der b -Achse. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen.

Die Kationen $[\text{PPN}]^+$ bauen das Gerüst dieser Verbindung auf. Die Anionen liegen in den Taschen, die durch die Kationen freigelassen wurden. Die Anionen bestehen aus dem zentralen Bismutatatom, fünf Thiocyanat-Gruppen und einem Molekül THF (Abbildung 31). Das Bismutatatom des Anions ist somit oktaedrisch umgeben. Bemerkenswert ist, dass drei der Thiocyanat-Gruppen über das Stickstoffatom binden, während die anderen beiden über das Schwefelatom gebunden sind. Im Rahmen der doppelten Standardabweichung zeigen die C–S-Bindungen keine Unterschiede in ihren Bindungslängen. Die sechste Koordinationsstelle wird vom Sauerstoffatom des THF-Moleküls eingenommen.

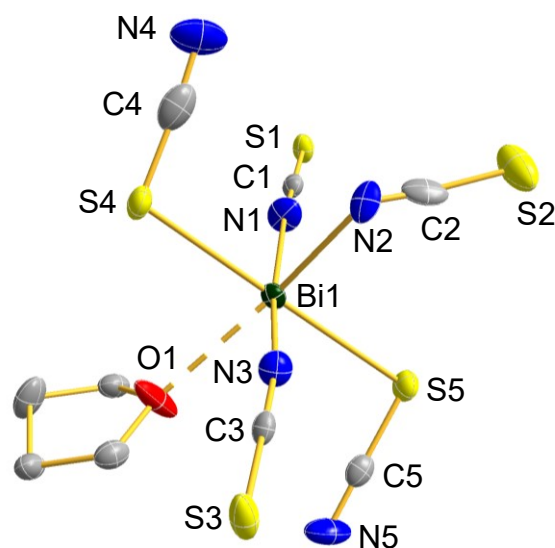


Abbildung 31: Molekülstruktur des Anions $[\text{Bi}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_2(\text{THF})]^{2-}$. Die abgebildeten Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50% bei 123 K. Die Wasserstoffatome wurden zugunsten der Übersichtlichkeit weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen(Å), Abstände(Å) und Winkel($^\circ$): Bi1–N1 2.499(6), Bi1–N2 2.282(6), Bi1–N3 2.361(6), Bi1–S4 2.739(2), Bi1–S5 2.836(2), N1–C1 1.157(9), N2–C2 1.036(9), N3–C3 1.160(9), N4–C4 1.16(2), N5–C5 1.17(1), C1–S1 1.617(8), C2–S2 1.647(9), C3–S3 1.618(7), C4–S4 1.64(2), C5–S5 1.648(8), Bi1...O1 2.648(5), N1–Bi1–N2 84.3(2), N1–Bi1–N3 169.3(2), N1–Bi1–S4 89.2(2), N1–Bi1–S5 92.1(2), N1–Bi1–O1 111.6(2), N2–Bi1–N3 85.1(2), N2–Bi1–S4 90.4(2), N2–Bi1–S5 88.3(2), N2–Bi1–O1 160.5(2), N3–Bi1–S4 89.3(2), N3–Bi1–S5 89.2(2), N3–Bi1–O1 78.5(2), S4–Bi1–S5 178.1(1), S4–Bi1–O1 79.1(2), S5–Bi1–O1 101.8(2), Bi1–N1–C1 173.8(5), Bi1–N2–C2 123.9(5), Bi1–N3–C3 159.5(5), Bi1–S4–C4 102.4(3), Bi1–S5–C5 94.0(2), N1–C1–S1 179.7(8), N2–C2–S2 174.2(7), N3–C3–S3 177.8(6), N4–C4–S4 176.1(8), N5–C5–S5 179.3(7).

Die Thiocyanat-Gruppe in Transposition zum THF, welches über Stickstoff koordiniert, weist eine deutlich kürzere C–N-Bindung mit 1.036(9) Å auf, als die anderen C–N-Bindungen im Anion. Diese Bindung ist zudem deutlich gestaucht bzw. verkürzt gegenüber einer zu erwartenden kovalenten Dreifachbindung mit 1.14 Å.^[81] Die Größen der Winkel weichen in allen Kombinationen um das Bismutatatom etwas vom idealen 90°-Winkel ab, sodass ein verzerrter Oktaeder entsteht. Diese Verzerrung wird durch die gewinkelte Koordination der

Thiocyanat-Gruppen und des THF-Moleküls noch weiter verstärkt. Die Koordination von drei Thiocyanat-Gruppen über das Stickstoffatom deutet darauf hin, dass während der Reaktion zuerst neutrales Bismuttrithiocyanat entsteht. Anschließend geht es jedoch keine Stabilisierung mit den benachbarten Thiocyanat-Gruppen anderer neutraler Einheiten ein. Stattdessen erfolgt eine Wechselwirkung mit den freien Thiocyanat-Gruppen des Salzes [PPN]SCN. Die Entfernungen der über Stickstoff koordinierten Thiocyanat-Gruppen zum Bismut sind alle unterschiedlich lang. Die kürzeste Bindung mit 2.272(6) Å und die längste Bindung mit 2.449(6) Å liegen nur etwas über der Summe der Kovalenzradien von Stickstoff- und Bismutatomen für eine Einfachbindung (2.22 Å).^[81] Die Bindungslänge für das THF-Molekül ist mit 2.648(5) Å länger als eine kovalente Einfachbindung zwischen Bismut- und Sauerstoffatomen (2.14 Å) lang wäre.^[81] Die Thiocyanate, welche über das Schwefelatom koordinieren, sind in ihrer Bindungslänge voneinander zu unterscheiden. Sie weisen ebenfalls eine längere Bindung (2.836(2) und 2.739(2) Å) als eine kovalente Einfachbindung zwischen Bismut- und Schwefelatomen (2.54 Å) auf.^[81]

Die Verbindung **15** besitzt einen Schmelzpunkt von 115 °C und zersetzt sich, wie die analoge Antimon-Verbindung **14**, bei Temperaturen über 400 °C. Die magnetische Kern-Resonanz-Spektroskopie des ¹³C-Kernes belegt durch eine Tieffeldverschiebung der entsprechenden Signale für das THF-Molekül die Koordination am Bismutzentrum des Anions.

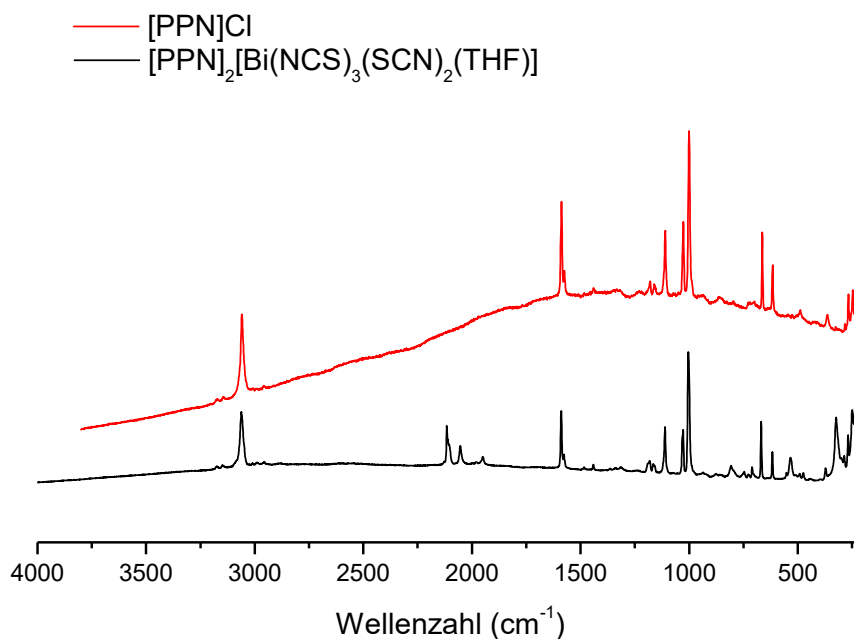


Abbildung 32: Vergleich der Raman-Spektren von [PPN]Cl und [PPN]₂[Bi(NCS)₃(SCN)₂(THF)].

In Abbildung 32 ist analog zur anionischen Antimon-Verbindung der Vergleich der Raman-Spektren der Bismutverbindung **15** und [PPN]Cl dargestellt. Dem Anion $[\text{Bi}(\text{NCS})_3(\text{SCN})_2(\text{THF})]^{2-}$ können drei Banden um 2000 cm^{-1} zugeordnet werden, die den Schwingungen der Thiocyanate im Anion entsprechen. Die mögliche Differenzierung beruht zum Teil auf den unterschiedlichen Koordinationsstellen durch Schwefel bzw. Stickstoff, wodurch die Schwingungen der entsprechenden Thiocyanate beeinflusst werden und somit eine unterschiedliche Position der Banden verursacht wird. Eine weitere Möglichkeit der Erklärung für die verschiedenen Banden besteht in der Form anderer Isomere als die meridionale Form, welche kristallisiert werden konnte. Wie bereits bei den anderen Verbindungen dieser Art beobachtet, sind weitere Banden für das Anion im Fingerprintbereich zu erkennen, die sich jedoch mit den Banden des Kations überlagern.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es, Strategien für Synthesen in Ionischen Flüssigkeiten zu entwickeln und diese gezielt zur Darstellung neuer Pseudohalogen-Pnictogen-Verbindungen einzusetzen.

Dazu wurden Löslichkeitsversuche durchgeführt, mit denen die Syntheseroute konkretisiert werden konnte. Dies gelang durch die Beobachtung der Bildung von Kristallen der Verbindungen $[\text{BMIm}]_3[\text{Bi}_3\text{I}_{12}]$ (**2**) und $[\text{BMIm}]_2[\text{Bi}_3\text{I}_{11}]$ (**3**) in Ionischen Flüssigkeiten wie $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ oder $[\text{BMIm}][\text{N}(\text{Tf})_2]$.

Ausgehend von diesen Beobachtungen war es möglich, die bisher unbekannten Cyanid-Verbindungen $[\text{BMIm}][\text{Sb}(\text{CN})_3(\text{OTf})]$ (**4**), $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ (**5**) und $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ (**6**) in der Ionischen Flüssigkeit $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ zu synthetisieren. In Versuchen mit den weiteren Ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIm}][\text{N}(\text{Tf})_2]$ und $[\text{EMIm}][\text{PF}_3(\text{CN})_3]$ konnte die Verbindung **5** ebenfalls dargestellt werden. Die Verwendung der Ionischen Flüssigkeiten für die Synthese von Antimontriazid (**7**) stellte sich als vorteilhaft heraus, da so bereits bei Raumtemperatur kristallines Antimontriazid (**7**) mit einem geringeren Systemaufwand als bisher synthetisiert werden konnte. Die Synthese der neutralen Thiocyanat-Verbindungen gelang dagegen in den häufiger verwendeten Lösemitteln schneller und einfacher. In den Versuchen mit Ionischen Flüssigkeiten konnten die Verbindungen bisher nicht isoliert werden.

Die Synthese der schwereren anionischen Cyanid-Pnictogen-Verbindungen in einer Ionischen Flüssigkeit war nicht erfolgreich. In einem Gemisch aus IL und Lösemittel konnten in einem Versuch Kristalle des negativ geladenen Azarsolid-Ringes erhalten werden. ^{31}P -NMR-Versuche mit Phosphortricyanid und freiem Cyanid in einer Ionischen Flüssigkeit belegten das Entstehen des Anions $[\text{P}(\text{CN})_4]^-$ und dessen anschließenden Zerfall in das bekannte Dicyanphosphid und das "ungewöhnliche" Anion $[\text{P}_2\text{C}_{10}\text{N}_{10}]^{2-}$, welches von Schmidpeter *et al.* bereits 1985 in häufiger eingesetzten Lösemittel beschrieben wurde.^[26] Die Synthese thiocyanathaltiger Pnictogen-Verbindungen gelang in einem Lösemittel wie Acetonitril sehr gut, wodurch bisher keine weiteren Versuche in Ionischen Flüssigkeiten durchgeführt wurden.

Zukünftig würden entsprechende Versuche zur Bildung der Thiocyanat-Verbindungen in Ionischen Flüssigkeit das untersuchte Feld vervollständigen. Genauso kann es von Interesse sein, arsenanaloge Verbindungen herzustellen. Da bei den Cyaniden andere Verbindungen erhalten wurden, besteht auch hier eventuell ein anderes Reaktionsverhalten. Letztlich konnte

mit $[\text{PPN}][\text{H}(\text{NCS})_2]$ eine Verbindung isoliert werden, die eine symmetrische Wasserstoffbrückenbindung zwischen den zwei gewinkelt abstehenden Thiocyanat-Gruppen aufweist. Basierend auf der entwickelten Direktsynthese könnte es möglich sein, die analogen Verbindungen der Cyanide, Cyanate oder auch des literaturbekannten Azides zu synthetisieren und zu charakterisieren.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyseempfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 13).^[94] Dichlormethan (CH_2Cl_2) wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[95] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Acetonitril wurde über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. Tetrahydrofuran (THF), Benzol (C_6H_6) und Toluol (C_7H_8) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 13: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
NaF	Merck	
NaCl	Th. Greyer	
NaBr	Apolda	
NaI	Sigma Aldrich	
NaOCN	ABCR	
NaSCN	Merck	
NaCN	Merck	
AgF	Fluorochem	
AgCl	VEB-Berlin Chem.	
AgBr	BDH Chemicals	
AgI	VEB Feinchem. Sebnitz	

AgOCN	synthetisiert	
AgCN	Alfa Aesar	
AgSCN	synthetisiert	
KSCN	Riedel-de Haen	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
KCN	Merck	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
NaN ₃	Acros	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
Me ₃ Si-CN	ABCR	destilliert
Me ₃ Si-N ₃	ABCR	destilliert
Me ₃ Si-NCS	ABCR	destilliert
PCl ₃	Merck	destilliert
P(CN) ₃	synthetisiert	
AsCl ₃	Aldrich	destilliert
AsI ₃	synthetisiert	
As(CN) ₃	synthetisiert	
SbF ₃	Merck	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
SbCl ₃	Merck	10 h bei 80 °C im Vakuum getrocknet
SbBr ₃	synthetisiert	
SbI ₃	synthetisiert	
BiF ₃	Alfa Aesar	
BiI ₃	Merck	
[BMIm][DCA]	synthetisiert	
[BMIm][TCM]	synthetisiert	
[BMIm][OAc]	IoLiTec	48 h bei 80°C im Vakuum getrocknet
[BMIm][OTf]	IoLiTec	48 h bei 80°C im Vakuum getrocknet
[BMIm][N(Tf) ₂]	IoLiTec	48 h bei 80°C im Vakuum getrocknet
[BMIm]N ₃	synthetisiert	
[EMIm][DCA]	synthetisiert	
[EMIm][TCM]	synthetisiert	
[EMIm][PF ₃ (CN) ₃]	synthetisiert	
[PPN]Cl	ACBR	
[PPh ₄]Br	ACBR	
THF- <i>d</i> 8	Euriso-top	destilliert; über Na
CD ₃ CN- <i>d</i> 3	Euriso-top	destilliert; über CaH ₂

5.2 Analysenmethoden

Einkristallröntgenstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden, wenn nicht anders vermerkt, während der Messung auf 123 K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Kappa Apex II Diffraktometer bzw. einem Bruker Quest 8 Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-2013*)^[96] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-2013*)^[97] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS).^[98] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹H-, ¹³C-, ¹⁹F- und ³¹P-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die NMR-Spektren wurden intern auf die verwendeten, deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ¹H-NMR: CD₃CN: 1.94, 2.13 ppm, THF-*d*8: 1.73, 3.58 ppm; ¹³C-NMR: CD₃CN: 1.3, 118.3 ppm, THF-*d*8: 25.4, 67.6 ppm. Oder Extern im Falle der ³¹P-NMR-Spektren mittels 85% H₃PO₄ $\delta_{\text{ref}} = 0 \text{ ppm}$, für ¹⁹F-NMR-Spektren mittels CCl₃F $\delta_{\text{ref}} = 0 \text{ ppm}$.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

Raman-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde ein LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse verwendet. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW, HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd: YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

Verwendet wurde ein Micro Cube Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest bzw. ein vario Micro cube der Firma Elementar.

Schmelzpunkte/DSC

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert (EZ-Melt, Stanford Research Systems). Heizrate 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (Klärpunkte werden angegeben). DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) wurde verwendet.

TGA-Messungen

TGA-Messungen wurden an einer Setaram LapSys 1600 TGA-DSC unter Argon mit einer Heizrate von 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ durchgeführt. Massenverluste wurden über die Ableitung der TG-Kurve ausgewertet (dTG-Kurve). Die Temperaturen der Massenverluste wurden über die Integration der dTG-Kurve bestimmt. Die angegebenen Temperaturen entsprechen dem interpolierten Schnittpunkt der Tangente an den Wendepunkt der dTG-Kurve mit der interpolierten Basislinie der dTG-Kurve. Alle Daten wurden unter Verwendung der Setsoft 2000 Software erhalten.

5.3 Durchführung der Löslichkeitsversuche

In den Löslichkeitsversuchen wurden verschiedene Ionische Flüssigkeiten vorgelegt und die Menge ausgewogen.

Die Salze wurden in kleinen Portionen hinzugegeben und ebenfalls ausgewogen. Nach jeder Zugabe wurde für 24 h unter Rühren gewartet. Anschließend erfolgte die erneute Zugabe, wenn optisch alles gelöst erschien. Wenn nach 24 h ein Rückstand zu beobachten war, wurde die Lösung als gesättigt betrachtet.

Die gesättigten Lösungen wurden in einem Sandbad erwärmt (40, 60, 80, 100 bzw. 130 °C) und bei erhöhter Temperatur, wenn notwendig erneut gesättigt.

Nach anschließendem Abkühlen konnten in einigen Versuchen Kristalle erhalten werden.

Tabelle 14: Bestimmte Löslichkeitswerte.

Salz	IL		Löslichkeit (g (Salz)/ 100 g (IL))					
			RT	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	130 °C
NaF	BMIm	OTf	< 2.2	< 2.2	< 2.2	< 2.2	< 2.2	< 2.2
NaCl	BMIm	OTf	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
NaBr	BMIm	OTf	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7
NaI	BMIm	OTf	< 17.8	< 21.4	< 27.2	< 27.2	< 27.2	< 27.2
NaCN	BMIm	OTf	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5
NaOCN	BMIm	OTf	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9
NaSCN	BMIm	OTf	< 26.3	< 26.3	< 26.3	< 26.3	< 26.3	< 26.3
NaF	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9
NaCl	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8
NaBr	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9
NaI	BMIm	N(Tf) ₂	< 1.5	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1	< 4.1
NaCN	BMIm	N(Tf) ₂	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
NaOCN	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
NaSCN	BMIm	N(Tf) ₂	< 3.6	< 3.6	< 3.6	< 3.6	< 3.6	< 3.6
NaF	EMIm	DCA	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0	< 3.0
NaCl	EMIm	DCA	< 2.1	< 2.1	< 2.1	< 2.1	< 2.1	< 2.1
NaBr	EMIm	DCA	< 7.4	< 7.4	< 7.4	< 7.4	< 7.4	< 7.4
NaI	EMIm	DCA	< 9.2	< 9.2	< 9.2	< 9.2	< 9.2	< 9.2
NaF	EMIm	TCM	< 1.8	< 1.8	< 1.8	< 1.8	< 1.8	< 1.8
NaCl	EMIm	TCM	< 1.8	< 1.8	< 1.8	< 1.8	< 1.8	< 1.8
NaBr	EMIm	TCM	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 4.5	< 4.5	< 4.5
NaI	EMIm	TCM	< 4.3	< 4.3	< 4.3	< 7.3	< 7.3	< 7.3

NaF	BMIm	DCA	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5
NaCl	BMIm	DCA	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9
NaBr	BMIm	DCA	< 4.4	< 4.4	< 7.2	< 7.2	< 7.2	< 7.2
NaI	BMIm	DCA	< 8.2	< 8.2	< 12.0	< 12.0	< 12.0	< 12.0
NaCN	BMIm	DCA	< 6.7	< 6.7	< 6.7	< 6.7	< 6.7	< 6.7
NaOCN	BMIm	DCA	< 1.6	< 1.6	< 1.6	< 1.6	< 1.6	< 1.6
NaSCN	BMIm	DCA	< 9.1	< 9.1	< 9.1	< 9.1	< 9.1	< 9.1
NaF	BMIm	TCM	< 2.6	< 2.6	< 2.6	< 2.6	< 2.6	< 2.6
NaCl	BMIm	TCM	< 1.9	< 1.9	< 1.9	< 1.9	< 1.9	< 1.9
NaBr	BMIm	TCM	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 4.9	< 4.9
NaI	BMIm	TCM	< 8.8	< 12.8	< 17.3	< 17.3	< 17.3	< 17.3
NaCN	BMIm	TCM	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5
NaOCN	BMIm	TCM	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
NaSCN	BMIm	TCM	< 12.4	< 12.4	< 12.4	< 12.4	< 12.4	< 12.4
NaF	BMIm	OAc	< 5.4	< 5.4	< 5.4	< 5.4	< 5.4	< 5.4
NaCl	BMIm	OAc	< 3.3	< 3.3	< 3.3	< 3.3	< 3.3	< 3.3
NaBr	BMIm	OAc	< 4.3	< 4.3	< 4.3	< 4.3	< 4.3	< 4.3
NaI	BMIm	OAc	< 10.9	< 10.9	< 10.9	< 10.9	< 10.9	< 10.9
NaCN	BMIm	OAc	< 4.7	< 4.7	< 4.7	< 9.7	< 9.7	< 9.7
NaOCN	BMIm	OAc	< 2.8	< 2.8	< 2.8	< 6.6	< 6.6	< 6.6
NaSCN	BMIm	OAc	< 20.0	< 20.0	< 20.0	< 20.0	< 20.0	< 20.0
AgF	BMIm	OAc	< 35.8	< 35.8	< 38.3	< 38.3	< 38.3	< 38.3
AgCl	BMIm	OAc	< 33.4	< 34.7	< 34.7	< 34.7	< 34.7	< 34.7
AgBr	BMIm	OAc	< 52.2	< 52.2	< 52.2	< 52.2	< 52.2	< 52.2
AgI	BMIm	OAc	< 54.3	< 54.3	< 54.3	< 54.3	< 54.3	< 54.3
AgCN	BMIm	OAc	< 46.0	< 46.0	< 65.5	< 65.5	< 65.5	< 65.5
AgOCN	BMIm	OAc	< 49.1	< 49.1	< 49.1	< 49.1	< 49.1	< 49.1
AgSCN	BMIm	OAc	< 57.9	< 57.9	< 57.9	< 57.9	< 57.9	< 57.9
AgF	BMIm	OTf	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 1.1	< 1.1	< 3.3
AgCl	BMIm	OTf	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
AgBr	BMIm	OTf	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
AgI	BMIm	OTf	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
AgCN	BMIm	OTf	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
AgOCN	BMIm	OTf	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5	< 1.5
AgSCN	BMIm	OTf	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
AgF	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8	< 0.8
AgCl	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7
AgBr	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 0.6
AgI	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
AgCN	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
AgOCN	BMIm	N(Tf) ₂	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4	< 1.4
AgSCN	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7
AgF	EMIm	DCA	< 39.8	< 39.8	< 39.8	< 39.8	< 39.8	< 39.8
AgCl	EMIm	DCA	< 14.4	< 14.4	< 14.4	< 14.4	< 14.4	< 14.4
AgBr	EMIm	DCA	< 15.9	< 15.9	< 15.9	< 15.9	< 15.9	< 15.9
AgI	EMIm	DCA	< 10.8	< 10.8	< 10.8	< 10.8	< 10.8	< 10.8

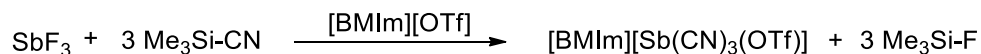
AgF*	EMIm	TCM	< 14.1	< 14.1	< 17.3	< 17.3	< 17.3	< 17.3
AgCl	EMIm	TCM	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0	< 1.0
AgBr	EMIm	TCM	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9	< 0.9
AgI	EMIm	TCM	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.8	< 1.4	< 1.4
AgF	BMIm	DCA	< 23.4	< 35.8	< 35.8	< 35.8	< 35.8	< 35.8
AgCl	BMIm	DCA	< 11.3	< 11.3	< 11.3	< 11.3	< 11.3	< 11.3
AgBr	BMIm	DCA	< 13.3	< 13.3	< 13.3	< 26.2	< 26.2	< 26.2
AgI	BMIm	DCA	< 20.4	< 37.4	< 37.4	< 40.9	< 40.9	< 40.9
AgCN	BMIm	DCA	< 68.5	< 68.5	< 68.5	< 68.5	< 68.5	< 68.5
AgOCN*	BMIm	DCA	< 60.7	< 60.7	< 60.7	< 60.7	< 60.7	< 60.7
AgSCN	BMIm	DCA	< 55.0	< 55.0	< 57.1	< 57.1	< 57.1	< 57.1
AgF*	BMIm	TCM	< 21.1	< 21.1	< 21.1	< 33.0	< 33.0	< 33.0
AgCl	BMIm	TCM	< 6.4	< 6.4	< 6.4	< 6.4	< 6.4	< 6.4
AgBr	BMIm	TCM	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0	< 2.0
AgI	BMIm	TCM	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
AgCN	BMIm	TCM	< 2.8	< 2.8	< 2.8	< 2.8	< 2.8	< 2.8
AgOCN*	BMIm	TCM	< 40.5	< 40.5	< 40.5	< 40.5	< 40.5	< 40.5
AgSCN	BMIm	TCM	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2	< 1.2
AsI ₃	BMIm	OTf	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5	< 2.5
SbF ₃	BMIm	OTf	< 34.1	< 34.1	< 34.1	< 34.1	< 34.1	< 34.1
SbCl ₃ **	BMIm	OTf	< 487.7	< 487.7	< 487.7	< 487.7	< 487.7	< 487.7
SbI ₃	BMIm	OTf	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7
BiF ₃	BMIm	OTf	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2	< 0.2
BiI ₃	BMIm	OTf	< 0.6	< 0.6	< 0.6	< 2.1	< 2.1	< 2.1
AsI ₃	BMIm	N(Tf) ₂	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7	< 1.7
SbF ₃	BMIm	N(Tf) ₂	< 2.1	< 2.1	< 2.1	< 2.1	< 2.1	< 2.1
SbCl ₃	BMIm	N(Tf) ₂	< 250.6	< 250.6	< 250.6	< 250.6	< 250.6	< 250.6
SbI ₃	BMIm	N(Tf) ₂	< 1.3	< 1.3	< 1.3	< 1.3	< 1.3	< 1.3
BiF ₃	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1	< 0.1
BiI ₃	BMIm	N(Tf) ₂	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3	< 0.3
AsI ₃	BMIm	DCA	< 27.1	< 27.1	< 27.1	< 27.1	< 27.1	< 27.1
SbF ₃	BMIm	DCA	< 108.3	< 113.6	< 113.6	< 113.6	< 113.6	< 113.6
SbCl ₃	BMIm	DCA	< 125.6	< 125.6	< 125.6	< 125.6	< 125.6	< 125.6
SbI ₃	BMIm	DCA	< 51.4	< 53.8	< 56.9	< 56.9	< 56.9	< 56.9
BiF ₃	BMIm	DCA	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7	< 0.7
BiI ₃	BMIm	DCA	< 132.8	< 139.0	< 139.0	< 139.0	< 139.0	< 139.0
AsI ₃	BMIm	TCM	< 15.3	< 30.5	< 97.4	< 97.4	< 97.4	< 97.4
SbF ₃	BMIm	TCM	< 68.7	< 68.7	< 128.3	< 128.3	< 128.3	< 128.3
SbCl ₃	BMIm	TCM	< 180.0	< 180.0	< 180.0	< 180.0	< 180.0	< 180.0
SbI ₃	BMIm	TCM	< 21.5	< 22.9	< 32.6	< 32.6	< 32.6	< 32.6
BiF ₃	BMIm	TCM	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4	< 0.4
BiI ₃	BMIm	TCM	< 57.3	< 57.3	< 77.6	< 77.6	< 77.6	< 77.6

* Farbänderung deutet auf Reaktion hin

** Verzögerte Rekristallisation beobachtet

5.4 Darstellung der Verbindungen

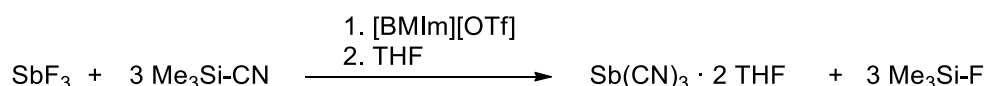
5.4.1 Darstellung von [BMIm][Sb(CN)₃(OTf)] (4)



Antimontrifluorid (0.5 g, 2.8 mmol) wird in der Ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethansulfonat (1 mL, 4.5 mmol) gelöst und für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylcyanid (1.1 mL, 8.8 mmol) hinzugegeben und weitere 14 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Überschüssiges Trimethylsilylcyanid und entstehendes Trimethylsilylfluorid werden im Vakuum entfernt. Der weiße Rückstand wird auf 80 °C erwärmt und beim langsamen Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert das Produkt aus. Ausbeute: 1.286 g (94%).

EA % ber. (gef.): C 29.53 (28.45); H 3.10 (3.13); N 14.35 (11.09); S 6.57 (6.17). **¹H-NMR** (THF-*d*8, 300 MHz): δ = 9.04 (s, 1H, CH-Im), 7.70 - 7.56 (m, 2H, CH-Im), 4.24 (t, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.94 (s, 3H, CH₃), 1.93 - 1.78 (m, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.35 (sext, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.93 (t, ³*J*(¹H,¹H) = 7 Hz, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃). **¹³C-NMR** (THF-*d*8, 75 MHz): δ = 138.0 (s, CH-Im), 124.7 (s, CH-Im), 124.1 (s, CN), 123.4 (s, CH-Im), 121.1 (q, ¹*J*(¹³C,¹⁹F) = 321 Hz, CF₃SO₃⁻), 67.6 (quin, ¹*J*(¹³C,D) = 22 Hz, CH₂O-THF-*d*8), 50.2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 36.5 (s, CH₃), 32.9 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 25.5 (quin, ¹*J*(¹³C,D) = 20 Hz, CH₂-THF-*d*8), 20.2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 13.8 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃). **¹⁹F-NMR** (THF-*d*8, 282 MHz): δ = -79.4 (s, CF₃SO₃⁻). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3153 (m), 3116 (m, br), 2964 (m), 2933 (m), 2877 (m), 2174 (m), 1573 (m), 1466 (m), 1429 (w), 1384 (w), 1334 (w), 1274 (s), 1221 (s), 1158 (s), 1022 (s), 948 (w), 838 (m), 755 (m), 698 (w), 635 (s), 622 (s), 573 (s).

5.4.2 Darstellung von THF stabilisiertem Antimontricyanid (5)

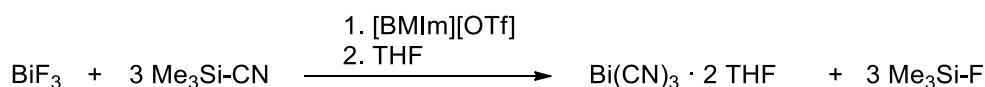


Antimontrifluorid (0.5 g, 2.8 mmol) wird in der IL [BMIm][OTf] (1 mL, 4.5 mmol) durch Rühren für eine Stunde bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird Trimethylsilylcyanid (1.1 mL, 8.8 mmol) bei Raumtemperatur hinzugegeben und für weitere 14 Stunden gerührt.

Überschüssiges Trimethylsilylcyanid und entstehendes Trimethylsilylfluorid werden im Vakuum entfernt. Der erhaltene Feststoff wird in THF gelöst und durch Überschichten dieser Lösung mit *n*-Pentan das Produkt in Form von Kristallen isoliert. Ausbeute: 0.237 g (25%).

Schmp. 212 °C (Zersetzung). **EA** % ber. (gef.): C 38.41 (36.90); H 4.69 (4.82); N 12.21 (11.97). **¹H-NMR** (THF-*d*8, 300 MHz): δ = 8.96 (s, 1H, CH-Im), 7.59 - 7.51 (m, 2H, CH-Im), 4.20 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.91 (s, 3H, CH₃), 3.64 - 3.51 (m, 7H, CH₂O-THF), 1.89 - 1.66 (m, 10H, CH₂-THF, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.32 (sext, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.90 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃). **¹³C-NMR** (THF-*d*8, 75 MHz): δ = 137.9 (s, CH-Im), 124.7 (s, CH-Im), 123.6 (s, CN), 123.3 (s, CH-Im), 122.0 (q, $^1J(^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}) = 321$ Hz, CF₃SO₃), 68.3 (s, CH₂O-THF), 67.6 (quin, $^1J(^{13}\text{C}, \text{D}) = 22$ Hz, CH₂O-THF-*d*8), 50.3 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 36.6 (s, CH₃), 32.9 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 26.4 (s, CH₂-THF), 25.5 (quin, $^1J(^{13}\text{C}, \text{D}) = 20$ Hz, CH₂-THF-*d*8), 20.2 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 13.8 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃). **¹⁹F-NMR** (THF-*d*8, 282 MHz): δ = -81.2 (s, CF₃SO₃). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3153 (m), 3116 (m, br), 2963 (m), 2936 (m), 2876 (m), 2170 (m), 1573 (m), 1460 (m), 1426 (w), 1382 (w), 1363 (w), 1337 (w), 1275 (s), 1222 (s), 1159 (s), 1062 (w), 1022 (s), 948 (w), 913 (w), 856 (m), 838 (m), 754 (m), 695 (m), 635 (s), 622 (s), 573 (s). **Raman** (633 nm, D0.3, 20 s, 10 scans, cm⁻¹): 2969 (2), 2185 (7, br), 1419 (3), 1341 (1), 1226 (2), 1023 (10), 761 (4), 575 (2), 402 (5), 370 (2), 348 (9), 318 (5). **DSC** 88.64 °C (endo., Onset), 205.38 °C (exo., Onset).

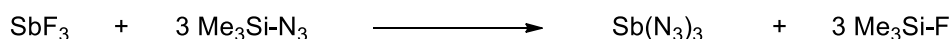
5.4.3 Darstellung von THF stabilisiertem Bismuttricyanid (6)



Bismuttrifluorid (1.0 g, 3.8 mmol) wird in der IL [BMIm][OTf] (2 mL, 9 mmol) durch Rühren für eine Stunde bei Raumtemperatur suspendiert. Anschließend wird Trimethylsilylcyanid (1.4 mL, 11.4 mmol) bei Raumtemperatur hinzugegeben und für weitere 14 Stunden gerührt. Überschüssiges Trimethylsilylcyanid und entstehendes Trimethylsilylfluorid werden im Vakuum entfernt. Zu dem Reaktionsgemisch wird THF hinzugegeben und filtriert. Der erhaltene Feststoff wird mit THF gewaschen. Die erhaltene Lösung wird mit *n*-Pentan überschichtet und für die Kristallisation im Kühlschrank bei -45 °C gelagert. Ausbeute: 0.530 g (33%).

Schmp. 136-160 °C (Zersetzung). **EA** % ber. (gef.): C 30.64 (30.46); H 3.74 (3.31); N 9.74 (10.35). **¹H-NMR** (THF-*d*8, 300 MHz): δ = 9.02 (s, 1H, CH-Im), 7.51 - 7.44 (m, 2H, CH-Im), 4.14 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 3.84 (s, 3H, CH₃), 3.54 - 3.41 (m, 7H, CH₂O-THF), 1.86 - 1.55 (m, 11H, CH₂-THF, CH₂CH₂CH₂CH₃), 1.26 (sext, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, 2H, CH₂CH₂CH₂CH₃), 0.84 (t, $^3J(^1\text{H}, ^1\text{H}) = 7$ Hz, 3H, CH₂CH₂CH₂CH₃). **¹³C-NMR** (THF-*d*8, 75 MHz): δ = 138.4 (s, CH-Im), 124.7 (s, CH-Im), 123.3 (s, CH-Im), 68.4 (s, CH₂O-THF), 67.6 (quin, $^1J(^{13}\text{C}, \text{D}) = 22$ Hz, CH₂O-THF-*d*8), 50.3 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 36.6 (s, CH₃), 33.0 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 26.6 (s, CH₂-THF), 25.5 (quin, $^1J(^{13}\text{C}, \text{D}) = 20$ Hz, CH₂-THF-*d*8), 20.4 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃), 13.9 (s, CH₂CH₂CH₂CH₃). **¹⁹F-NMR** (THF-*d*8, 282 MHz): δ = -79.4 (s, CF₃SO₃). **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3154 (m), 3116 (m, br), 2964 (m), 2936 (m), 2878 (m), 2154 (m), 1568 (m), 1463 (m), 1429 (w), 1385 (w), 1363 (w), 1334 (w), 1277 (s), 1220 (s), 1161 (s), 1021 (s), 948 (w), 913 (w), 867 (m), 837 (m), 757 (m), 695 (w), 636 (s), 622 (s), 574 (m). **Raman** (633 nm, D0.3, 20 s, 15 scans, cm⁻¹): 2966 (1), 2158 (10, br), 1032 (1), 931 (1), 761 (1), 314 (5), 264 (8), 234 (7).

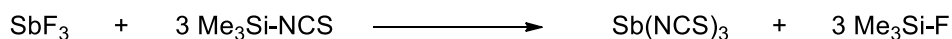
5.4.4 Darstellung von Antimontriazid (7)



Antimontrifluorid (0.175 g, 0.98 mmol) wird in der IL [BMIm][OTf] (1 mL, 4.5 mmol) durch Rühren für eine Stunde bei Raumtemperatur gelöst. Anschließend wird Trimethylsilylazid (0.78 mL, 5.87 mmol) bei Raumtemperatur hinzugegeben und für weitere 14 Stunden gerührt. Dabei kommt es zur Bildung von Kristallen, die zur Einkristallröntgenstrukturanalyse geeignet sind.

IR (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 2000 (s, br), 1566 (w), 1462 (w), 1313 (m), 1256 (m), 1236 (m), 1223 (m), 1161 (m), 1022 (m), 947 (w), 716 (s), 633 (s), 546 (vs).

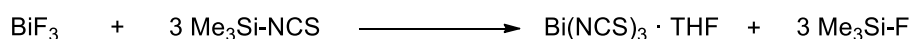
5.4.5 Darstellung von Antimontrithiocyanat (8a) / stabilisiert mit THF (8b)



Antimontrifluorid (0.5g, 2.8 mmol) wird in THF (10 mL) gelöst. Anschließend wird unter Rühren Trimethylsilylisothiocyanat hinzugegeben und für 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wird das Rohprodukt aus THF umkristallisiert und isoliert. Ausbeute: 0.87 g (84.4% (**8b**)).

Schmp. 130 °C (Zersetzung). **EA** % ber. (gef.): C: 12.17 (22.412 [Sb(NCS)₃·THF]≡22.84), H: 0.0 (2.1 [Sb(NCS)₃·THF]≡2.19), N 14.20 (11.340 [Sb(NCS)₃·THF]≡11.42), S: 32.5 (26.657 [Sb(NCS)₃·THF]≡26.13). **IR** (ATR, 25°C, 128 scans, cm⁻¹): 2980 (m), 2955 (m), 2930 (m), 2883 (m), 2490 (m), 2328 (w), 1932 (vs, br), 1603 (s), 1493 (s), 1479 (s), 1454 (s), 1446 (s), 1379 (s), 1362 (s), 1294 (s), 1254 (s), 1173 (s), 1136 (s), 1032 (s), 1013 (s), 953 (s), 916 (s), 885 (s), 827 (s), 766 (s), 663 (s), 582 (s), 528 (s). **Raman** (633 nm, D0.0, 30 s, 30 scans, cm⁻¹): 2982 (0), 2937 (0), 2892 (0), 2122 (2), 2083 (4), 2060 (3), 2029 (2), 2004 (2), 1974 (3), 1608 (1), 1494 (1), 1381 (3), 1337 (1), 1310 (1), 1017 (1), 940 (1), 922 (0), 889 (0), 851 (0), 823 (0), 736 (1), 662 (3), 597 (1), 544 (4), 506 (10), 491 (2), 470 (3), 447 (0), 410 (3), 376 (1), 337 (8), 317 (2), 274 (0), 254 (3), 214 (5). **MS** (EI); m/z (%): 44 (15.3) [CS]⁺, 76 (100), 77 (3.7), 78 (12.4) [CS₂]⁺, 121 (11.3), 123 (8.7) [Sb]⁺, 179 (48.6), 180 (1.2), 181 (34.3) [Sb(NCS)]⁺, 237 (50.0), 238 (2.0), 239 (41.0) [Sb(NCS)₂]⁺, 295 (44.9), 296 (2.6), 297 (42.3), 299 (4.1) [Sb(NCS)₃]⁺.

5.4.6 Darstellung von THF stabilisiertem Bismuttrithiocyanat (**9**)

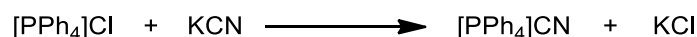


Bismuttrifluorid (0.5 g, 1.9 mmol) wird in THF (10 mL) gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylisothiocyanat (2.4 mL, 2.2 g, 16.9 mmol) hinzugefügt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und anschließend im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 0.220 g (25%) isoliert werden.

Schmp. 121 °C (Zersetzung). **EA** % ber. (gef.): C 18.46 (17.27), H 1.77 (1.38), N 9.23 (9.71), S 21.23 (22.57). **¹H-NMR** (THF-*d*₈, 250 MHz): δ = 3.70 - 3.47 (m, 2H, OCH₂), 1.85 - 1.62 (m, 2H, CH₂), 0.30 - 0.23 (m), 0.20 - 0.10 (m), 0.05 - -0.02 (m). **¹³C-NMR** (THF-*d*₈, 62.9 MHz): δ = 68.4 (s, CH₂O-THF), 67.6 (quin, ¹J(¹³C,D) = 22 Hz, CH₂O-THF-*d*₈), 26.6 (s, CH₂-THF), 25.5 (quin, ¹J(¹³C,D) = 20 Hz, CH₂-THF-*d*₈), 2.2, 0.1. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 2945

(w), 2883 (w), 2083 (s, br), 1454 (s), 1365 (s), 1340 (s), 1022 (vs), 916 (s), 858 (vs), 771 (s), 731 (s), 662 (s). **Raman** (633 nm, D0.6, 10 s, 20 scans, cm^{-1}): 2986 (0), 2885 (0), 2105 (10), 2072 (2), 915 (0), 750 (0), 731 (1), 463 (1), 447 (1), 443 (1), 223 (5).

5.4.7 Darstellung von $[\text{PPh}_4]\text{CN}$ (**10**)

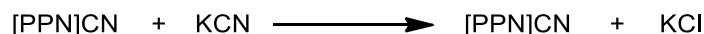


Synthese in Anlehnung an Literaturvorschrift^[91].

Tetraphenylphosphonium-chlorid (12.52 g, 33.4 mmol) und Kaliumcyanid (5.90 g, 90.6 mmol) werden in 40 ml Methanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Methanols im Vakuum werden 30 ml Acetonitril zum verbleibenden Rückstand hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wird nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert, um eine gelbliche, klare Lösung zu erhalten. Durch langsames Entfernen des Acetonitrils im Vakuum fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird gestoppt, wenn noch etwa 2-3 ml des Lösungsmittels verbleiben. Dann werden 10 ml Toluol hinzugegeben und die erhaltene Suspension filtriert. Um die Ausbeute zu steigern, kann die Suspension vor dem Filtrieren auch noch zusätzlich auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ abgekühlt werden. Der erhaltene weiße Feststoff wird gründlich mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 10.80 g (88%).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. $220\text{ }^{\circ}\text{C}$). **EA** ber. (gef.) in %: C 82.17 (81.06), H 5.52 (5.73), N 3.83 (3.86). **$^1\text{H-NMR}$** (CD_3CN , 300 MHz): $\delta = 7.92$ (m, 4 H, $H_{\text{Ph-para}}$), 7.72 (m, 16 H, $H_{\text{Ph-ortho}}$, $H_{\text{Ph-meta}}$). **$^{13}\text{C-NMR}$** (CD_3CN , 126 MHz): $\delta = 165.9$ (br, CN), 136.5 (d, $^4J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3\text{ Hz}$, C_{para}), 135.8 (d, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 10\text{ Hz}$, C_{meta}), 131.4 (d, $^2J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 13\text{ Hz}$, C_{ortho}), 119.1 (d, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 88\text{ Hz}$, C_{ipso}). **$^{31}\text{P-NMR}$** (CD_3CN , 122 MHz): $\delta = 22.9$ (s). **IR** (ATR, $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 32 scans, cm^{-1}): 3054 (w, br), 2047 (vw), 1584 (m), 1481 (m), 1434 (s), 1340 (vw), 1313 (w), 1277 (vw), 1182 (w), 1159 (vw), 1104 (vs), 1027 (w), 995 (m), 937 (vw), 857 (w), 764 (m), 719 (vs), 688 (vs), 615 (w). **Raman** (633 nm, D0.3, 20 s, 10 scans, cm^{-1}): 3166 (0), 3147 (0), 3065 (4), 3047 (2), 2950 (0), 2050 (2), 1589 (7), 1577 (2), 1440 (1), 1437 (1), 1184 (1), 1166 (1), 1161 (1), 1157(1), 1107 (2), 1099 (4), 1029 (4), 1002 (10), 727 (1), 702 (1), 680 (4), 615 (2), 281 (2), 258 (4), 213 (2), 198 (2).

5.4.8 Darstellung von [PPN]CN (11)

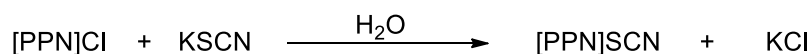


Synthese in Anlehnung an Literaturvorschrift^[90].

Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid (10.0 g, 17.4 mmol) und Kaliumcyanid (3.5 g, 53.9 mmol) werden in 50 ml Methanol über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach vollständigem Entfernen des Methanols im Vakuum werden 30 ml Acetonitril zum verbleibenden Rückstand hinzugegeben. Die erhaltene Suspension wird nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur filtriert, um eine gelbliche, klare Lösung zu erhalten. Durch langsames Entfernen des Acetonitrils im Vakuum fällt ein farbloser Feststoff aus. Das Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wird gestoppt, wenn noch etwa 2-3 ml des Lösungsmittels verbleiben. Dann werden 10 ml Toluol hinzugegeben und die erhaltene Suspension filtriert. Um die Ausbeute zu steigern kann die Suspension vor dem Filtrieren auch noch zusätzlich auf -40 °C abgekühlt werden. Der erhaltene weiße Feststoff wird gründlich mit Toluol gewaschen und im Vakuum getrocknet bis eine konstante Masse erreicht ist. Ausbeute: 8.79 g (89%).

Schmp. nicht beobachtet (Zersetzung beginnt bei ca. 230 °C). **EA** ber. (gef.) in %: C 78.71 (78.31), H 5.36 (5.49), N 4.96 (4.40). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ = 7.70 - 7.44 (m, H_{Ph}). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 63 MHz): δ = 134.7 (s, C_{para}), 133.3 (m, C_{meta}), 130.5 (m, C_{ortho}), 128.3 (dd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 108 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 3 \text{ Hz}$, C_{ipso}). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121 MHz): δ = 21.16 (s). **IR** (ATR, 25 °C 32 scans, cm⁻¹): 3050 (m, br), 2798 (w), 2050 (w), 1587 (m), 1481 (m), 1434 (s), 1327 (w), 1262 (vs), 1181 (m), 1111 (s), 1093 (m), 1052 (w), 996 (m), 846 (vw), 800 (w), 764 (w), 747 (m), 719 (vs), 688 (vs), 544 (w), 531 (s). **Raman** (633 nm, D0.3, 15 s, 10 scans, cm⁻¹): 3176 (1), 3146 (1), 3058 (4), 2057 (2), 1589 (6), 1576 (1), 1440 (1), 1315 (1), 1183 (1), 1162 (1), 1111 (3), 1028 (4), 1001 (10), 929 (1), 858 (1), 726 (1), 663 (2), 617 (3), 493 (1), 364 (1), 283 (1), 269 (2), 250 (2), 246 (1), 239 (2).

5.4.9 Darstellung von [PPN]SCN (12)

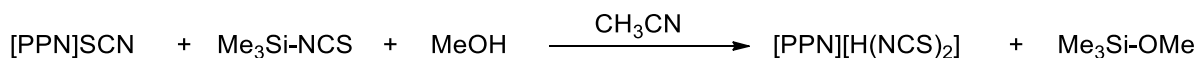


Synthese in Anlehnung an Literaturvorschrift^[89,90].

Bis(triphenylphosphin)iminium-chlorid (12.8 g, 22.3 mmol) wird in Wasser (100 mL) bei 80 °C gelöst. Zu dieser Lösung wird eine wässrige Lösung (20 mL) von KSCN (4.3 g, 44.2 mmol) hinzugegeben. Der ausfallende Feststoff wird abfiltriert und mit Wasser (3 mal 20 mL) gewaschen und anschließend im Vakuum bei 80 °C für vier Stunden getrocknet. Nach dem Umkristallisieren kann das Produkt mit einer Ausbeute von 11.36 g (85.4%) isoliert werden.

Schmp. 193 °C. **EA** % ber. (gef.): C 74.48 (74.161); H 5.07 (5.190); N 4.69 (4.650); S 5.37 (5.175). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ = 7.72 - 7.41 (m, *H*_{Ph}). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 75 MHz): δ = 134.6 (s, *C*_{para}), 133.5 - 133.1 (m, *C*_{metha}), 130.6 - 130.2 (m, *C*_{ortho}), 128.2 (dd, $^1J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 108 \text{ Hz}$, $^3J(^{13}\text{C}, ^{31}\text{P}) = 2 \text{ Hz}$, *C*_{ipso}). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121 MHz) δ = 20.8. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3059 (w), 3012 (w), 2052 (m), 1587 (w) 1576 (w), 1481 (w), 1435 (m), 1410 (w), 1319 (m), 1304 (s), 1286 (m), 1273 (s), 1178 (m), 1161 (w), 1111 (s), 1076 (m), 1026(w), 997 (m), 974 (w), 924 (w), 795 (w), 764 (m), 741 (m), 719 (s), 702 (s), 687 (s), 663 (m), 615 (w), 546 (s), 528 (vs). **Raman** (633 nm, D0.0, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): 3172 (0), 3143 (0), 3089 (0), 3076 (1), 3063 (3), 3057 (3), 3013 (0), 2989 (0), 2957 (0), 2052 (5), 1587 (5), 1574 (1), 1441 (0), 1436 (0), 1313 (0), 1193 (0), 1185 (0), 1177 (1), 1162 (0), 1159 (0), 1152 (1), 1115 (2), 1107 (3), 1025 (5), 998 (10), 941 (0), 920 (0), 865 (0), 793 (0), 762 (0), 740 (0) 728 (1), 688 (0), 660 (3), 613 (2), 542 (0), 525 (0), 485 (0), 459 (0), 432 (0), 398 (0), 386 (0), 361 (0), 278 (0), 264 (1), 249 (1), 232 (3), 222 (1).

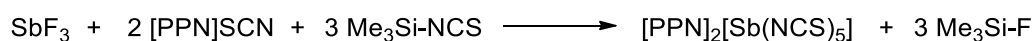
5.4.10 Darstellung von [PPN][H(NCS)₂] (**13**)



Bis(triphenylphosphin)iminium-thiocyanat (1.48 g, 2.47 mmol) wird in Acetonitril (2 mL) gelöst. Anschließend werden Trimethylsilylisothiocyanat (0.70 mL, 0.65 g, 4.9 mmol) und Methanol (0.1 mL, 0.08 g, 2.5 mmol) nacheinander hinzugefügt und für 12 Stunden gerührt. Das Lösungsmittel und überschüssiges Trimethylsilylisothiocyanat werden im Vakuum entfernt. Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 0.956 g (98.8%) isoliert werden. Kristalle für Einkristallröntgenstrukturanalyse können durch Umkristallisieren des Produktes aus THF-Lösung erhalten werden.

Schmp. 129 °C. **EA** % ber. (gef.): C 69.60 (69.646); H 4.76 (4.961); N 6.49 (6.521); S 9.78 (9.802). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ = 7.77 - 7.33 (m, H_{Ph}). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 75 MHz): δ = 134.6 (s, C_{para}), 133.5 - 133.0 (m, C_{metha}), 130.6 - 130.1 (m, C_{ortho}), 128.2 (dd, $^1J(^{13}C, ^{31}P) = 108$ Hz, $^3J(^{13}C, ^{31}P) = 2$ Hz, C_{ipso}). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121 MHz) δ = 20.8. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3076 (w), 3055 (w), 2048 (s, br), 1589 (w), 1481 (w), 1435 (m), 1296 (s), 1279 (s), 1265 (s), 1184 (m), 1169 (m), 1113(s), 1070 (m), 1024 (m), 997 (s), 972 (m), 908 (s), 847 (m), 797 (w), 744 (m), 723 (s), 687 (vs), 663 (s), 619 (s), 608 (s), 571 (s), 542 (vs). **Raman** (633 nm, D0.0, 20 s, 20 scans, cm⁻¹): 3056 (4), 2051 (1), 1588(4), 1573 (1), 1182 (1), 1160 (1), 1109 (3), 1025 (4), 1000 (10), 662 (3), 613 (2), 357 (1), 282 (0), 264 (2), 256 (1), 246 (1), 232 (2), 227 (2).

5.4.11 Darstellung von [PPN][Sb(NCS)₅] (14)

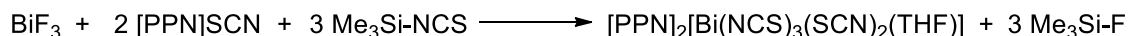


Antimontrifluorid (0.4394 g, 2.46 mmol) wird in Acetonitril (20 mL) gelöst. Zu dieser Lösung wird unter Rühren Bis(triphenylphosphin)iminium-thiocyanat (4.4 g, 7.37 mmol) gegeben. Anschließend wird Trimethylsilylisothiocyanat (4 mL, 3.724 g, 22.4 mmol) schnell zugetropft und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen Trimethylsilylisothiocyanats im Vakuum wird das Rohprodukt aus einer THF-Lösung (25 mL) umkristallisiert. Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 1.254 g (11.4%) isoliert werden.

Schmp. 141 °C. **EA** % ber. (gef.): C 62.10 (61.53); H 4.06 (4.00); N 6.58 (6.28); S 10.77 (10.56). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ = 7.72 - 7.42 (m, 60H, H_{Ph}), 3.99 (s, br), 3.69 - 3.60 (m, 0.5H, OCH_2 -THF), 1.83 - 1.77 (m, 0.5H, CH_2 -THF). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 75 MHz): δ = 134.6 (s), 133.2 (m), 130.4 (m), 128.9 (d), 127.5 (d). **¹³C-IG-NMR** (63 MHz, CD₃CN) δ = 138.1 (s, br, 5C, SCN), 134.6 (s, 12C, C_{para}), 133.5 - 132.9 (m, 24C, C_{metha}), 130.6 - 130.1 (m, 24C, C_{ortho}), 128.2 (dd, $^1J(^{13}C, ^{31}P) = 108$ Hz, $^3J(^{13}C, ^{31}P) = 2$ Hz, 12C, C_{ipso}). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121 MHz) δ = 20.8. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3051 (w), 2073 (m), 2037 (m), 2013 (s), 1988 (s), 1975 (s), 1821 (w), 1587 (m), 1576 (w), 1481 (m), 1437 (s), 1298 (s), 1281 (s), 1265 (s), 1244 (s), 1182 (s), 1161 (m), 1109 (s), 1070 (m), 1026 (m), 997 (s), 984 (m), 953 (m), 928 (m), 922 (m), 887 (m), 856 (m), 847 (m), 825 (m), 804 (m), 762 (m), 744 (s), 721 (s), 689 (vs), 665 (s), 617 (m), 546 (vs), 530 (s). **Raman** (633 nm, D0.3, 10 s, 20 scans, cm⁻¹):

3058 (5), 2076 (1), 2068(1), 2042 (2), 2026 (5), 1993 (1), 1589 (5), 1576 (1), 1440 (1), 1185 (1), 1164 (2), 1111 (3), 1030 (5), 1003 (10), 808 (1), 725 (0), 666 (4), 616 (3), 486 (3), 477 (1), 335 (1), 268 (2), 243 (3), 237 (3), 229 (1).

5.4.12 Darstellung von $[PPN]_2[Bi(NCS)_3(SCN)_2(THF)]$ (**15**)



Bis(triphenylphosphin)iminium-thiocyanat (1.6827 g, 2.82 mmol) und Bismuttrifluorid (0.25 g, 0.94 mmol) werden in Acetonitril (10 mL) gerührt. Anschließend wird Trimethylsilylisothiocyanat (1.5 mL, 1.4 g, 8.46 mmol) hinzugefügt und für 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen des Lösungsmittels und überschüssigen Trimethylsilylisothiocyanats im Vakuum wird das Rohprodukt aus einer THF-Lösung (10 mL) umkristallisiert. Das Produkt kann mit einer Ausbeute von 1.243 g (26.9%) isoliert werden.

Schmp. 114 °C. **EA** % ber. (gef.): C 59.01 (59.34); H 4.16 (4.19); N 5.95 (5.65); S 9.72 (9.47). **¹H-NMR** (CD₃CN, 300 MHz): δ = 7.85 - 7.33 (m, 60H, H_{Ph}), 3.73 - 3.55 (m, 4H, OCH₂-THF), 1.86 - 1.74 (m, 4H, CH₂-THF). **¹³C-NMR** (CD₃CN, 75 MHz): δ = 134.6 (s, C_{para}), 133.5 - 133.1 (m, C_{metha}), 130.6 - 130.2 (m, C_{ortho}), 128.2 (dd, $^1J(^{13}C, ^{31}P) = 108$ Hz, $^3J(^{13}C, ^{31}P) = 2$ Hz, C_{ipso}), 68.3 (s, OCH₂-THF), 26.2 (s, CH₂-THF). **³¹P-NMR** (CD₃CN, 121 MHz, δ = 20.8. **IR** (ATR, 25°C, 32 scans, cm⁻¹): 3057 (w), 3045 (w), 2989 (w), 2114 (w), 2102 (m), 2033 (s), 1975 (m), 1944 (s), 1824 (w), 1747 (w), 1587 (w), 1481 (m), 1437 (s), 1292 (m), 1279 (m), 1248 (s), 1180 (m), 1111 (s), 1070 (m), 1036 (m), 1024 (m), 997 (s), 951 (w), 937 (m), 924 (m), 876 (m), 851 (m), 804 (m), 760 (m), 744 (s), 721 (s), 689 (vs), 667 (s), 617 (m), 552 (s). **Raman** (633 nm, D0.3, 10 s, 20 scans, cm⁻¹): 3173 (0), 3148 (0), 3059 (5), 2955 (0), 2116 (5), 2054 (1), 1980 (1), 1950 (1), 1588 (5), 1575 (1), 1441 (1), 1188 (1), 1181 (1), 1165 (1), 1158 (1), 1111 (4), 1027 (4), 1002 (10), 978 (0), 710 (1), 668 (4), 617 (2), 551 (0), 534 (1), 508 (1), 496 (0), 474 (1), 372 (1), 324 (5), 298 (1), 286 (1), 268 (3), 249 (5), 236 (7), 210 (10).

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 15: Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 1, 2, 3.

	Na[OAc]	[BMIm] ₃ [Bi ₃ I ₁₂]	[BMIm] ₂ [Bi ₃ I ₁₁]
Chem. Formel	C ₂ H ₃ O ₂ Na	C ₂₄ H ₄₅ N ₆ Bi ₃ I ₁₂	C ₁₆ H ₃₀ N ₄ Bi ₃ I ₁₁
M [g·mol ⁻¹]	82.03	2567.40	2301.28
Farbe	Farblos	Orange	Rot
Kristallsystem	Orthorhombisch	Monoklin	Triklin
Raumgruppe	Pcca	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$
a [Å]	5.9139(5)	17.5792(6)	10.6016(4)
b [Å]	10.054(1)	16.0257(5)	12.1146(4)
c [Å]	5.8612(5)	19.4905(6)	18.9512(7)
α [°]	90	90	74.368(2)
β [°]	90	96.421(2)	79.482(2)
γ [°]	90	90	67.957(2)
V [Å ³]	348.49(5)	5456.4(3)	2163.6(2)
Z	4	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g·cm ⁻³]	1.564	3.125	3.532
μ [mm ⁻¹]	0.24	16.46	20.03
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	173(2)	173(2)	173(2)
Gesammelte Reflexe	2805	91355	70990
Unabhängige Reflexe	539	18134	15564
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	368	11129	12261
R _{int.}	0.035	0.085	0.041
F(000)	168	4464	1972
R ₁ (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])	0.029	0.040	0.029
wR ₂ (F ²)	0.070	0.065	0.060
GooF	1.01	0.97	1.92
Parameter	36	455	395
CCDC #			

Tabelle 16: Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 4, 5, 6.

	[BMIm][Sb(CN) ₃ (OTf)]	Sb(CN) ₃ ·2 THF	Bi(CN) ₃ ·2 THF
Chem. Formel	C ₁₂ H ₁₅ N ₅ O ₃ F ₃ SSb	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ O ₂ Sb	C ₁₁ H ₁₆ N ₃ O ₂ Bi
M [g mol ⁻¹]	488.09	344.02	431.25
Farbe	Farblos	Farblos	Farblos
Kristallsystem	Triklin	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P 2 ₁ /c	P 2 ₁ /c
a [Å]	5.9391(3)	6.0607(3)	6.1032(4)
b [Å]	17.785(1)	12.2009(5)	11.8914(7)
c [Å]	35.154(2)	18.7797(9)	19.326(2)
α [°]	92.561(3)	90	90
β [°]	91.290(2)	94.931(2)	94.337(4)
γ [°]	91.614(2)	90	90
V [Å ³]		1383.5(2)	1398.6(2)
Z		4	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]		1.652	2.048
μ [mm ⁻¹]		1.989	12.602
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]		0.71073	0.71073
T [K]		173(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe		24758	17878
Unabhängige Reflexe		4990	4049
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$		4144	2841
R _{int.}		0.0377	0.0711
$F(000)$		680	808
R_1 (R [$F^2 > 2\sigma(F^2)$])		0.0242	0.0505
wR ₂ (F ²)		0.055	0.093
GooF		1.036	1.109
Parameter		228	168
CCDC #		1571154	1571153

Tabelle 17: Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 8a, 8b, 9.

	Sb(NCS) ₃	Sb(NCS) ₃ ·THF	Bi(NCS) ₃ ·THF
Chem. Formel	0.96(C ₃ N ₃ S ₃ Sb), 0.04(C ₂ ClN ₂ S ₂ Sb)	C ₇ H ₈ N ₃ OS ₃ Sb	C ₇ H ₈ BiN ₃ OS ₃
M [g mol ⁻¹]	295.18	368.09	455.32
Farbe	Farblos	Farblos	Gelb
Kristallsystem	Tetragonal	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	I4 ₁ cd	P2 ₁ /n	P2 ₁ /c
a [Å]	16.7368(9)	10.1535(4)	6.6883(3)
b [Å]	16.7368(9)	9.5123(4)	9.2528(4)
c [Å]	11.6834(6)	13.3497(6)	20.1767(7)
α [°]	90	90	90
β [°]	90	102.080(2)	90.131(2)
γ [°]	90	90	90
V [Å ³]	3272.8(4)	1260.80(9)	1248.64(9)
Z	16	4	4
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	2.396	1.939	2.422
μ [mm ⁻¹]	4.06	2.66	14.60
λ _{MoKα} [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
T [K]	123(2)	123(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe	42857	38724	78264
Unabhängige Reflexe	2941	5566	4312
Reflexe mit I > 2σ(I)	2842	4307	3915
R _{int.}	0.035	0.056	0.059
F(000)	2201	712	840
R ₁ (R [F ² > 2σ(F ²)])	0.015	0.047	0.0401
wR ₂ (F ²)	0.028	0.071	0.0606
GooF	1.13	1.14	1.254
Parameter	101	182	183
CCDC #			

Tabelle 18: Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 12a, 12b, 13.

	[PPN]SCN	[PPN]SCN·THF	[PPN][H(NCS) ₂]
Chem. Formel	C ₃₇ H ₃₀ P ₂ SN ₂	C ₄₁ H ₃₈ P ₂ OSN ₂	C ₃₈ H ₃₁ P ₂ S ₂ N ₃
M [g mol ⁻¹]	596.63	668.73	655.72
Farbe	Farblos	Farblos	Farblos
Kristallsystem	Orthorhombisch	Triklin	Triklin
Raumgruppe	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> [Å]	11.7102(3)	9.4920(4)	10.0035(9)
<i>b</i> [Å]	16.6086(5)	10.8120(5)	10.5636(9)
<i>c</i> [Å]	15.4661(4)	16.9685(9)	33.807(3)
α [°]	90	92.678(2)	91.879(3)
β [°]	90	94.182(2)	94.279(3)
γ [°]	90	91.777(2)	105.567(3)
<i>V</i> [Å ³]	3008.0(2)	1733.9(2)	3426.7(5)
<i>Z</i>	4	2	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.317	1.281	1.271
μ [mm ⁻¹]	0.24	0.22	0.28
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe	30048	86230	183938
Unabhängige Reflexe	5422	12028	18219
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4338	8461	13369
<i>R</i> _{int.}	0.047	0.075	0.086
<i>F</i> (000)	1248	704	1368
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.044	0.059	0.061
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.109	0.138	0.120
GooF	1.06	1.03	1.11
Parameter	204	432	819
CCDC #			

Tabelle 19: Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 14, 15.

	[PPN] ₂ [Sb(NCS) ₅]	[PPN] ₂ [Bi(NCS) ₃ (SCN) ₂ (THF)]
Chem. Formel	C ₇₇ H ₆₀ N ₇ P ₄ S ₅ Sb	C ₈₁ H ₆₈ P ₄ N ₇ S ₅ OBi
M [g mol ⁻¹]	1489.25	1648.58
Farbe	Farblos	Gelb
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁
<i>a</i> [Å]	21.4216(10)	9.8913(4)
<i>b</i> [Å]	18.9556(9)	19.779(1)
<i>c</i> [Å]	17.4019(8)	19.165(1)
α [°]	90	90
β [°]	91.283(2)	98.823(2)
γ [°]	90	90
<i>V</i> [Å ³]	7064.4(6)	3705.0(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	1.400	1.478
μ [mm ⁻¹]	0.68	2.66
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe	69068	127418
Unabhängige Reflexe	12476	21594
Reflexe mit <i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)	8558	17769
<i>R</i> _{int.}	0.112	0.091
<i>F</i> (000)	3048	1668
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2 σ (<i>F</i> ²)])	0.040	0.044
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.086	0.077
GooF	1.01	1.01
Parameter	847	893
CCDC #		

Tabelle 20: Daten zu den Einkristallröntgenstrukturanalysen der Verbindungen 7, [BMIm]N₃.

	Sb(N ₃) ₃	[BMIm]N ₃
Chem. Formel	N ₉ Sb	C ₈ H ₁₅ N ₅
M [g mol ⁻¹]	247.84	181.25
Farbe	Farblos	Farblos
Kristallsystem	Trigonal	Monoklin
Raumgruppe	R $\bar{3}$	P2 ₁ /c
<i>a</i> [Å]	7.194(1)	8.8302(4)
<i>b</i> [Å]	7.194	11.4944(5)
<i>c</i> [Å]	19.349(4)	9.8077(5)
α [°]	90	90
β [°]	90	96.618(3)
γ [°]	120	90
<i>V</i> [Å ³]	867.1(3)	988.83(8)
<i>Z</i>	6	4
$\rho_{\text{calc.}}$ [g cm ⁻³]	2.848	1.217
μ [mm ⁻¹]	4.7	0.08
$\lambda_{\text{MoK}\alpha}$ [Å]	0.71073	0.71073
<i>T</i> [K]	123(2)	123(2)
Gesammelte Reflexe	4469	17553
Unabhängige Reflexe	1015	3576
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	940	2835
<i>R</i> _{int.}	0.029	0.029
<i>F</i> (000)	684	392
<i>R</i> ₁ (<i>R</i> [<i>F</i> ² > 2σ(<i>F</i> ²)])	0.017	0.040
w <i>R</i> ₂ (<i>F</i> ²)	0.033	0.113
GooF	1.07	1.03
Parameter	31	120
CCDC #		

5.5 Ausgewählte Atomabstände und Winkel der Verbindungen

Schema 30: Nummerierungsschema von Na[OAc] (1).

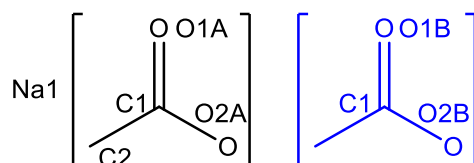


Tabelle 21: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Na[OAc] (1).

Na1–O1B ⁱ	2.344 (5)	Na1–O1B ^{vii}	2.550 (5)
Na1–O1B ⁱⁱ	2.344 (5)	O1A–C1	1.256 (2)
Na1–O1A ⁱ	2.3555 (9)	O1A–Na1 ⁱ	2.3555 (9)
Na1–O1A ⁱⁱ	2.3555 (9)	O1A–Na1 ^v	2.3886 (9)
Na1–O1B ⁱⁱⁱ	2.380 (5)	O1B–C1	1.278 (5)
Na1–O1B ^{iv}	2.380 (5)	O1B–Na1 ⁱ	2.344 (5)
Na1–O1A ^v	2.3886 (9)	O1B–Na1 ^{iv}	2.380 (5)
Na1–O1A ^{vi}	2.3886 (9)	C1–O1A ^{vii}	1.256 (2)
Na1–O1A ^{vii}	2.541 (2)	C1–O1B ^{vii}	1.278 (5)
Na1–O1A	2.541 (2)	C1–C2	1.504 (2)
Na1–O1B	2.550 (5)		
O1B ⁱ –Na1–O1B ⁱⁱ	151.0 (3)	O1B ⁱⁱⁱ –Na1–O1B ^{vii}	80.2 (2)
O1A ⁱ –Na1–O1A ⁱⁱ	151.08 (5)	O1B ^{iv} –Na1–O1B ^{vii}	127.7 (2)
O1B ⁱ –Na1–O1B ⁱⁱⁱ	86.4 (2)	O1B–Na1–O1B ^{vii}	52.7 (2)
O1B ⁱⁱ –Na1–O1B ⁱⁱⁱ	86.5 (2)	C1–O1A–Na1 ⁱ	118.84 (5)
O1B ⁱ –Na1–O1B ^{iv}	86.5 (2)	C1–O1A–Na1 ^v	118.38 (5)
O1B ⁱⁱ –Na1–O1B ^{iv}	86.4 (2)	Na1 ⁱ –O1A–Na1 ^v	122.70 (4)
O1B ⁱⁱⁱ –Na1–O1B ^{iv}	151.5 (3)	C1–O1A–Na1	92.24 (8)
O1A ⁱ –Na1–O1A ^v	86.58 (2)	Na1 ⁱ –O1A–Na1	87.45 (3)
O1A ⁱⁱ –Na1–O1A ^v	86.37 (2)	Na1 ^v –O1A–Na1	87.48 (3)
O1A ⁱ –Na1–O1A ^{vi}	86.37 (2)	C1–O1B–Na1 ⁱ	118.4 (3)
O1A ⁱⁱ –Na1–O1A ^{vi}	86.58 (2)	C1–O1B–Na1 ^{iv}	117.8 (3)
O1A ^v –Na1–O1A ^{vi}	151.49 (5)	Na1 ⁱ –O1B–Na1 ^{iv}	123.6 (2)
O1A ⁱ –Na1–O1A ^{vii}	113.89 (4)	C1–O1B–Na1	91.3 (3)
O1A ⁱⁱ –Na1–O1A ^{vii}	92.54 (3)	Na1 ⁱ –O1B–Na1	87.5 (2)
O1A ^v –Na1–O1A ^{vii}	127.12 (3)	Na1 ^{iv} –O1B–Na1	87.5 (2)

O1A ^{vi} –Na1–O1A ^{vii}	80.78 (4)	O1A–C1–O1A ^{vii}	123.8 (2)
O1A ⁱ –Na1–O1A	92.54 (3)	O1B ^{vii} –C1–O1B	124.7 (5)
O1A ⁱⁱ –Na1–O1A	113.89 (4)	O1A–C1–C2	118.10 (7)
O1A ^v –Na1–O1A	80.78 (4)	O1A ^{vii} –C1–C2	118.10 (7)
O1A ^{vi} –Na1–O1A	127.12 (3)	O1B ^{vii} –C1–C2	117.7 (3)
O1A ^{vii} –Na1–O1A	51.72 (4)	O1B–C1–C2	117.7 (3)
O1B ⁱ –Na1–O1B	92.5 (2)	O1A–C1–Na1	61.90 (7)
O1B ⁱⁱ –Na1–O1B	113.9 (2)	O1A ^{vii} –C1–Na1	61.90 (7)
O1B ⁱⁱⁱ –Na1–O1B	127.7 (2)	O1B ^{vii} –C1–Na1	62.3 (3)
O1B ^{iv} –Na1–O1B	80.2 (2)	O1B–C1–Na1	62.3 (3)
O1B ⁱ –Na1–O1B ^{vii}	113.9 (2)	C2–C1–Na1	180.0
O1B ⁱⁱ –Na1–O1B ^{vii}	92.5 (2)		
Na1 ⁱ –O1A–C1–O1A ^{vii}	–88.32 (7)	Na1 ⁱ –O1B–C1–O1B ^{vii}	87.8 (3)
Na1 ^v –O1A–C1–O1A ^{vii}	88.34 (6)	Na1 ^{iv} –O1B–C1–O1B ^{vii}	–87.8 (3)
Na1–O1A–C1–O1A ^{vii}	0.001 (1)	Na1–O1B–C1–O1B ^{vii}	–0.001 (1)
Na1 ⁱ –O1A–C1–C2	91.67 (7)	Na1 ⁱ –O1B–C1–C2	–92.2 (3)
Na1 ^v –O1A–C1–C2	–91.66 (6)	Na1 ^{iv} –O1B–C1–C2	92.2 (3)
Na1–O1A–C1–C2	180.000 (1)	Na1–O1B–C1–C2	180.000 (1)
Na1 ⁱ –O1A–C1–Na1	–88.33 (7)	Na1 ⁱ –O1B–C1–Na1	87.8 (3)
Na1 ^v –O1A–C1–Na1	88.34 (6)	Na1 ^{iv} –O1B–C1–Na1	–87.8 (3)

Symmetrie Codes: (i) $-x+1, -y+1, -z$; (ii) $x, -y+1, z+1/2$; (iii) $x-1/2, -y+1, -z+1/2$; (iv) $-x+3/2, -y+1, z$; (v) $-x+1/2, -y+1, z$; (vi) $x+1/2, -y+1, -z+1/2$; (vii) $-x+1, y, -z+1/2$.

Schema 31: Nummerierungsschema von [BMIm]₃[BiI₁₂] (**2**).

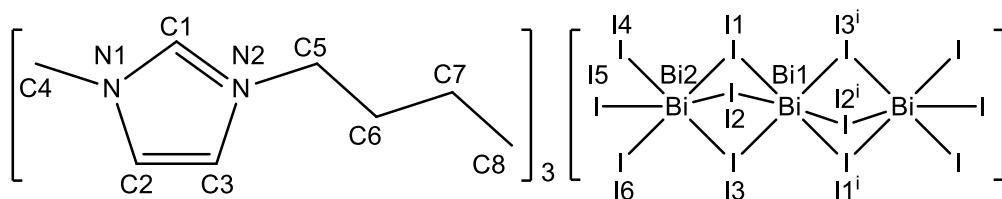
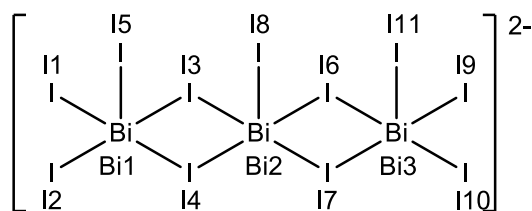


Tabelle 22: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [BMIm]₃[BiI₁₂] (**2**).

Bi1–I1 ⁱ	3.0612 (4)	Bi2–I2	3.3649 (5)
Bi1–I1	3.0613 (4)	N1–C1	1.315 (8)
Bi1–I3 ⁱ	3.0726 (4)	N1–C2	1.366 (9)
Bi1–I3	3.0726 (4)	N1–C4	1.455 (9)
Bi1–I2	3.0752 (5)	N2–C1	1.309 (8)

Bi1–I2 ⁱ	3.0753 (5)	N2–C3	1.364 (8)
Bi2–I5	2.8838 (5)	N2–C5	1.476 (8)
Bi2–I6	2.9124 (5)	C2–C3	1.35 (1)
Bi2–I4	2.9226 (5)	C5–C6	1.502 (9)
Bi2–I3	3.3248 (5)	C6–C7	1.51 (1)
Bi2–I1	3.3547 (5)	C7–C8	1.48 (2)
I1 ⁱ –Bi1–I1	180.0	I4–Bi2–I1	96.01 (2)
I1 ⁱ –Bi1–I3 ⁱ	89.59 (2)	I3–Bi2–I1	80.63 (2)
I1–Bi1–I3 ⁱ	90.41 (2)	I5–Bi2–I2	93.99 (2)
I1 ⁱ –Bi1–I3	90.41 (2)	I6–Bi2–I2	167.05 (2)
I1–Bi1–I3	89.59 (2)	I4–Bi2–I2	94.71 (1)
I3 ⁱ –Bi1–I3	180.0	I3–Bi2–I2	78.18 (2)
I1 ⁱ –Bi1–I2	92.87 (2)	I1–Bi2–I2	78.01 (2)
I1–Bi1–I2	87.13 (2)	Bi1–I1–Bi2	79.57 (2)
I3 ⁱ –Bi1–I2	93.35 (2)	Bi1–I2–Bi2	79.22 (2)
I3–Bi1–I2	86.65 (2)	Bi1–I3–Bi2	79.89 (2)
I1 ⁱ –Bi1–I2 ⁱ	87.13 (2)	C1–N1–C2	108.1 (6)
I1–Bi1–I2 ⁱ	92.87 (2)	C1–N1–C4	126.6 (6)
I3 ⁱ –Bi1–I2 ⁱ	86.65 (2)	C2–N1–C4	125.3 (6)
I3–Bi1–I2 ⁱ	93.35 (2)	C1–N2–C3	108.6 (6)
I2–Bi1–I2 ⁱ	180.0	C1–N2–C5	126.9 (6)
I5–Bi2–I6	94.14 (2)	C3–N2–C5	124.5 (6)
I5–Bi2–I4	95.35 (2)	N2–C1–N1	109.5 (7)
I6–Bi2–I4	94.55 (2)	C3–C2–N1	107.0 (7)
I5–Bi2–I3	87.24 (2)	C2–C3–N2	106.8 (7)
I6–Bi2–I3	92.17 (2)	N2–C5–C6	111.4 (5)
I4–Bi2–I3	172.60 (2)	C5–C6–C7	112.1 (6)
I5–Bi2–I1	166.59 (2)	C8–C7–C6	114.2 (8)
I6–Bi2–I1	92.03 (2)		
C3–N2–C1–N1	0.7 (8)	C1–N2–C3–C2	–0.6 (9)
C5–N2–C1–N1	–178.1 (6)	C5–N2–C3–C2	178.2 (6)
C2–N1–C1–N2	–0.5 (8)	C1–N2–C5–C6	94.1 (8)
C4–N1–C1–N2	178.3 (6)	C3–N2–C5–C6	–84.5 (8)
C1–N1–C2–C3	0.1 (9)	N2–C5–C6–C7	175.4 (7)
C4–N1–C2–C3	–178.7 (7)	C5–C6–C7–C8	–72 (1)
N1–C2–C3–N2	0.3 (9)		

Symmetrie Codes: (i) $-x+1, -y+1, -z+1$; (ii) $-x+2, -y+2, -z+1$.

Schema 32: Nummerierungsschema von [BMIm]₂[BiI₁₁] (**3**).**Tabelle 23:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [BMIm]₂[BiI₁₁] (**3**).

Bi1–I5	2.8622 (3)	Bi2–I4	3.1984 (3)
Bi1–I1	2.8968 (4)	Bi2–I7 ⁱ	3.4081 (3)
Bi1–I2	2.9031 (3)	Bi3–I11	2.8572 (3)
Bi1–I3	3.3152 (3)	Bi3–I9	2.8887 (3)
Bi1–I4	3.3282 (3)	Bi3–I10	2.9989 (3)
Bi1–I10 ⁱ	3.4078 (3)	Bi3–I6	3.2171 (3)
Bi2–I8	2.8490 (3)	Bi3–I7	3.3407 (3)
Bi2–I3	3.0034 (3)	I7–Bi2 ⁱ	3.4081 (3)
Bi2–I6	3.0142 (3)	I10–Bi1 ⁱ	3.4078 (3)
Bi2–I7	3.1876 (3)		
I5–Bi1–I1	92.11 (2)	I7–Bi2–I4	89.547 (8)
I5–Bi1–I2	94.72 (2)	I8–Bi2–I7 ⁱ	177.47 (2)
I1–Bi1–I2	97.02 (2)	I3–Bi2–I7 ⁱ	84.983 (8)
I5–Bi1–I3	86.41 (1)	I6–Bi2–I7 ⁱ	86.418 (9)
I1–Bi1–I3	171.18 (1)	I7–Bi2–I7 ⁱ	88.195 (8)
I2–Bi1–I3	91.77 (1)	I4–Bi2–I7 ⁱ	87.063 (8)
I5–Bi1–I4	97.24 (1)	I11–Bi3–I9	93.86 (2)
I1–Bi1–I4	87.58 (1)	I11–Bi3–I10	93.465 (9)
I2–Bi1–I4	167.02 (1)	I9–Bi3–I10	94.78 (2)
I3–Bi1–I4	83.987 (8)	I11–Bi3–I6	92.72 (1)
I5–Bi1–I10 ⁱ	175.76 (2)	I9–Bi3–I6	89.99 (1)
I1–Bi1–I10 ⁱ	91.79 (2)	I10–Bi3–I6	171.92 (1)
I2–Bi1–I10 ⁱ	83.147 (9)	I11–Bi3–I7	91.82 (1)
I3–Bi1–I10 ⁱ	89.989 (9)	I9–Bi3–I7	171.73 (1)
I4–Bi1–I10 ⁱ	84.586 (8)	I10–Bi3–I7	90.871 (9)
I8–Bi2–I3	94.89 (2)	I6–Bi3–I7	83.729 (8)
I8–Bi2–I6	96.11 (2)	Bi2–I3–Bi1	93.876 (9)
I3–Bi2–I6	88.420 (9)	Bi2–I4–Bi1	90.134 (8)

I8–Bi2–I7	91.99 (1)	Bi2–I6–Bi3	95.642 (9)
I3–Bi2–I7	173.033 (9)	Bi2–I7–Bi3	90.056 (8)
I6–Bi2–I7	89.749 (8)	Bi2–I7–Bi2 ⁱ	91.806 (8)
I8–Bi2–I4	90.41 (2)	Bi3–I7–Bi2 ⁱ	93.310 (8)
I3–Bi2–I4	91.508 (9)	Bi3–I10–Bi1 ⁱ	96.321 (9)
I6–Bi2–I4	173.462 (9)		

Symmetrie Code: (i) $-x, -y+2, -z+1$.

Schema 33: Nummerierungsschema von $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ (**5**).

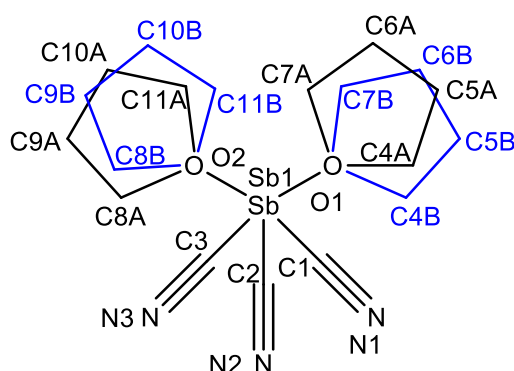


Tabelle 24: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Sb}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ (**5**).

Sb1–C1	2.171 (2)	O1–C4A–C5A	105.6 (3)
Sb1–C3	2.172 (2)	C4A–C5A–C6A	100.7 (4)
Sb1–C2	2.180 (2)	C7A–C6A–C5A	99.8 (4)
N1–C1	1.141 (3)	O1–C7A–C6A	102.0 (3)
N2–C2	1.135 (3)	O1–C4B–C5B	106 (2)
N3–C3	1.143 (2)	C4B–C5B–C6B	107 (2)
O1–C4B	1.43 (2)	C7B–C6B–C5B	97 (2)
O1–C7A	1.443 (4)	C6B–C7B–O1	112 (1)
O1–C4A	1.454 (6)	O2–C8A–C9A	101.1 (4)
O1–C7B	1.51 (2)	C10A–C9A–C8A	93.6 (5)
O2–C8A	1.434 (5)	C9A–C10A–C11A	104.8 (6)
O2–C11A	1.435 (9)	O2–C11A–C10A	103.6 (5)
O2–C11B	1.45 (2)	O2–C8B–C9B	102.6 (6)
O2–C8B	1.461 (8)	C10B–C9B–C8B	104.6 (7)
C4A–C5A	1.522 (6)	C11B–C10B–C9B	96.3 (8)
C5A–C6A	1.542 (6)	O2–C11B–C10B	106.9 (9)
C6A–C7A	1.510 (6)	C7A–O1–C4A–C5A	–3.0 (5)

C4B–C5B	1.50 (2)	O1–C4A–C5A–C6A	–25.6 (7)
C5B–C6B	1.51 (2)	C4A–C5A–C6A–C7A	43.5 (7)
C6B–C7B	1.46 (2)	C4A–O1–C7A–C6A	31.2 (4)
C8A–C9A	1.579 (7)	C5A–C6A–C7A–O1	–46.0 (6)
C9A–C10A	1.518 (7)	C7B–O1–C4B–C5B	–16 (2)
C10A–C11A	1.539 (8)	O1–C4B–C5B–C6B	34 (2)
C8B–C9B	1.55 (1)	C4B–C5B–C6B–C7B	–35 (2)
C9B–C10B	1.52 (1)	C5B–C6B–C7B–O1	26 (2)
C10B–C11B	1.50 (2)	C4B–O1–C7B–C6B	–7 (2)
C1–Sb1–C3	86.00 (7)	C11A–O2–C8A–C9A	42.4 (6)
C1–Sb1–C2	86.14 (8)	O2–C8A–C9A–C10A	–52.1 (7)
C3–Sb1–C2	85.85 (7)	C8A–C9A–C10A–C11A	44.0 (9)
N1–C1–Sb1	177.6 (2)	C8A–O2–C11A–C10A	–13.3 (6)
N2–C2–Sb1	176.4 (2)	C9A–C10A–C11A–O2	–22.1 (9)
N3–C3–Sb1	175.0 (2)	C11B–O2–C8B–C9B	–2.0 (9)
C7A–O1–C4A	108.9 (2)	O2–C8B–C9B–C10B	30 (2)
C4B–O1–C7B	103.8 (8)	C8B–C9B–C10B–C11B	–44 (2)
C8A–O2–C11A	107.6 (3)	C8B–O2–C11B–C10B	–27.1 (9)
C11B–O2–C8B	107.8 (5)	C9B–C10B–C11B–O2	44 (2)

Schema 34: Nummerierungsschema von $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ (**6**).

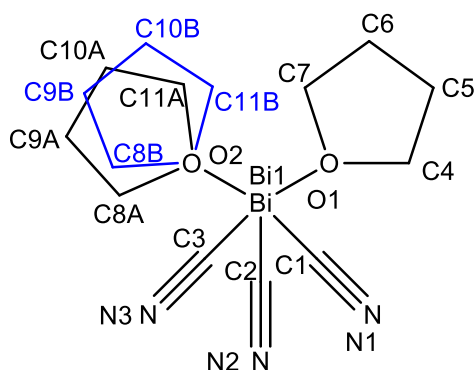
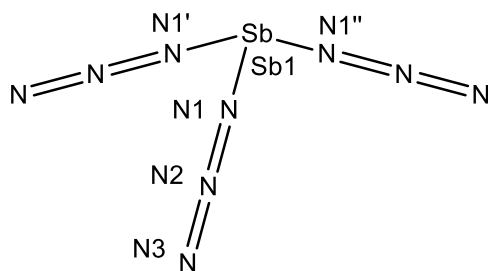


Tabelle 25: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Bi}(\text{CN})_3 \cdot 2 \text{ THF}$ (**6**).

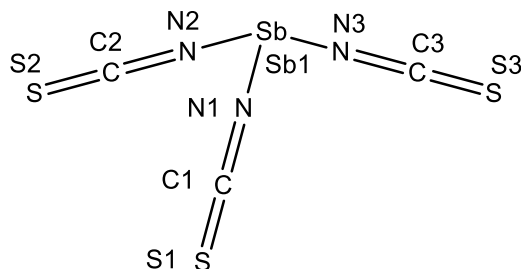
Bi1–C1	2.29 (1)	N3–C3–Bi1	171.3 (8)
Bi1–C3	2.320 (8)	C7–O1–C4	109.4 (7)
Bi1–C2	2.330 (9)	C7–O1–Bi1	120.6 (6)
Bi1–O1	2.626 (6)	C4–O1–Bi1	122.1 (5)
Bi1–O2	2.673 (6)	C11B–O2–C8B	108 (2)

Bi1–N3i	2.733 (7)	C11A–O2–C8A	107 (1)
N1–C1	1.14 (2)	C11B–O2–Bi1	122 (2)
N2–C2	1.14 (2)	C11A–O2–Bi1	119 (2)
N3–C3	1.15 (1)	C8B–O2–Bi1	117 (2)
N3–Bi1ii	2.733 (7)	C8A–O2–Bi1	126 (1)
O1–C7	1.44 (2)	O1–C4–C5	103.9 (8)
O1–C4	1.44 (2)	C4–C5–C6	103 (1)
O2–C11B	1.43 (2)	C7–C6–C5	102 (1)
O2–C11A	1.43 (2)	O1–C7–C6	106.4 (9)
O2–C8B	1.46 (2)	O2–C8A–C9A	107 (2)
O2–C8A	1.46 (2)	C10A–C9A–C8A	104 (2)
C4–C5	1.50 (2)	C11A–C10A–C9A	106 (2)
C5–C6	1.50 (2)	O2–C11A–C10A	105 (2)
C6–C7	1.48 (2)	O2–C8B–C9B	105 (2)
C8A–C9A	1.52 (2)	C10B–C9B–C8B	104 (2)
C9A–C10A	1.49 (2)	C11B–C10B–C9B	106 (2)
C10A–C11A	1.49 (3)	O2–C11B–C10B	109 (2)
C8B–C9B	1.52 (2)	C7–O1–C4–C5	18 (2)
C9B–C10B	1.49 (2)	Bi1–O1–C4–C5	166.6 (9)
C10B–C11B	1.49 (3)	O1–C4–C5–C6	–35 (2)
C1–Bi1–C3	85.7 (3)	C4–C5–C6–C7	39 (2)
C1–Bi1–C2	84.9 (3)	C4–O1–C7–C6	7 (2)
C3–Bi1–C2	84.4 (3)	Bi1–O1–C7–C6	–142.6 (8)
C1–Bi1–O1	78.0 (3)	C5–C6–C7–O1	–29 (2)
C3–Bi1–O1	73.5 (3)	C11A–O2–C8A–C9A	–22 (5)
C2–Bi1–O1	152.8 (3)	Bi1–O2–C8A–C9A	–169 (3)
C1–Bi1–O2	156.3 (3)	O2–C8A–C9A–C10A	3 (5)
C3–Bi1–O2	74.1 (3)	C8A–C9A–C10A–C11A	16 (5)
C2–Bi1–O2	80.9 (3)	C8A–O2–C11A–C10A	32 (5)
O1–Bi1–O2	107.2 (2)	Bi1–O2–C11A–C10A	–178 (2)
C1–Bi1–N3i	78.9 (3)	C9A–C10A–C11A–O2	–30 (5)
C3–Bi1–N3i	157.6 (3)	C11B–O2–C8B–C9B	–27 (6)
C2–Bi1–N3i	78.2 (3)	Bi1–O2–C8B–C9B	–169 (3)
O1–Bi1–N3i	118.2 (2)	O2–C8B–C9B–C10B	31 (5)
O2–Bi1–N3i	116.2 (2)	C8B–C9B–C10B–C11B	–24 (6)
C3–N3–Bi1ii	166.3 (7)	C8B–O2–C11B–C10B	13 (7)
N1–C1–Bi1	175.9 (8)	Bi1–O2–C11B–C10B	152 (3)
N2–C2–Bi1	177.7 (8)	C9B–C10B–C11B–O2	8 (7)

Symmetrie Codes: (i) $x+1, y, z$; (ii) $x-1, y, z$.

Schema 35: Nummerierungsschema von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ (**7**).**Tabelle 26:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Sb}(\text{N}_3)_3$ (**7**).

Sb1—N1'	2.134 (2)	N1—N2	1.236 (2)
Sb1—N1''	2.134 (2)	N2—N3	1.134 (2)
Sb1—N1	2.134 (2)		
N1'—Sb1—N1''	89.78 (4)	N2—N1—Sb1	115.21 (8)
N1'—Sb1—N1	89.78 (4)	N3—N2—N1	178.22 (13)
N1''—Sb1—N1	89.78 (4)		

Symmetrie Codes: (i) $-y+1, x-y, z$; (ii) $-x+y+1, -x+1, z$.**Schema 36:** Nummerierungsschema von $\text{Sb}(\text{NCS})_3$ (**8a**).**Tabelle 27:** Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von $\text{Sb}(\text{NCS})_3$ (**8a**).

Sb1—N3	2.093 (2)	N3—Sb1—N2	83.87 (9)
Sb1—N2	2.099 (2)	N3—Sb1—N1	85.63 (10)
Sb1—N1	2.103 (3)	N2—Sb1—N1	87.88 (10)
S1—C1	1.600 (3)	C1—N1—Sb1	138.9 (3)
S2—C2	1.613 (3)	C2—N2—Sb1	175.6 (2)
S3—C3	1.607 (3)	C3—N3—Sb1	141.6 (2)
N1—C1	1.182 (4)	N1—C1—S1	177.7 (3)
N2—C2	1.165 (4)	N2—C2—S2	179.0 (3)
N3—C3	1.175 (4)	N3—C3—S3	178.1 (3)

Schema 37: Nummerierungsschema von Sb(NCS)₃·THF (**8b**).

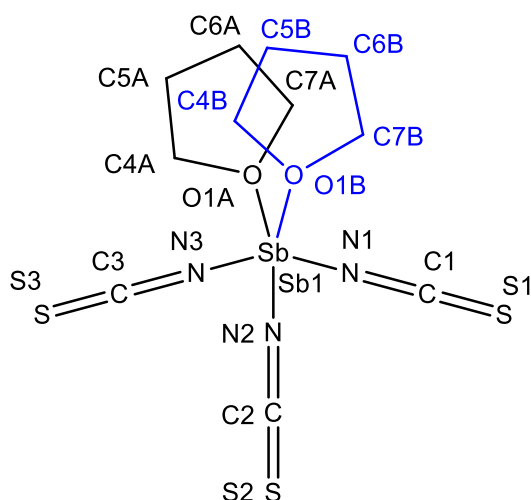


Tabelle 28: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Sb(NCS)₃·THF (**8b**).

Sb1–N2	2.070 (2)	O1A–C7A	1.455 (5)
Sb1–N3	2.101 (3)	O1A–C4A	1.474 (6)
Sb1–N1	2.151 (2)	C4A–C5A	1.516 (7)
Sb1–O1B	2.403 (9)	C5A–C6A	1.533 (9)
Sb1–O1A	2.421 (5)	C6A–C7A	1.510 (6)
S1–C1	1.610 (3)	O1B–C7B	1.458 (7)
S2–C2	1.586 (3)	O1B–C4B	1.471 (8)
S3–C3	1.600 (3)	C4B–C5B	1.519 (9)
N1–C1	1.162 (4)	C5B–C6B	1.53 (2)
N2–C2	1.182 (3)	C6B–C7B	1.514 (8)
N3–C3	1.178 (4)		
N2–Sb1–N3	86.5 (1)	C7A–O1A–C4A	109.2 (4)
N2–Sb1–N1	86.36 (9)	C7A–O1A–Sb1	118.8 (3)
N3–Sb1–N1	85.9 (1)	C4A–O1A–Sb1	120.6 (4)
N2–Sb1–O1B	81.3 (2)	O1A–C4A–C5A	102.7 (4)
N3–Sb1–O1B	86.0 (3)	C4A–C5A–C6A	100.0 (6)
N1–Sb1–O1B	165.6 (3)	C7A–C6A–C5A	102.0 (5)
N2–Sb1–O1A	76.6 (2)	O1A–C7A–C6A	105.1 (4)
N3–Sb1–O1A	77.0 (2)	C7B–O1B–C4B	108.6 (6)
N1–Sb1–O1A	156.4 (2)	C7B–O1B–Sb1	120.8 (6)
C1–N1–Sb1	145.3 (3)	C4B–O1B–Sb1	130.0 (7)
C2–N2–Sb1	138.2 (2)	O1B–C4B–C5B	104.0 (7)
C3–N3–Sb1	146.2 (2)	C4B–C5B–C6B	101.8 (9)
N1–C1–S1	178.3 (3)	C7B–C6B–C5B	99.4 (8)

N2–C2–S2	176.7 (2)	O1B–C7B–C6B	105.3 (6)
N3–C3–S3	176.7 (3)		

Schema 38: Nummerierungsschema von Bi(NCS)₃·THF (**9**).

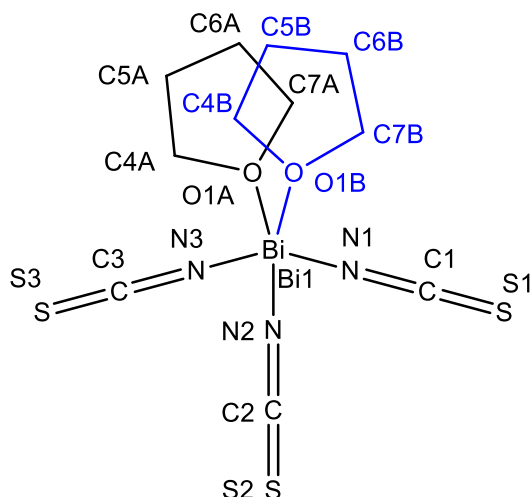


Tabelle 29: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von Bi(NCS)₃·THF (**9**).

Bi1–N2	2.412 (5)	S2–Bi1 ⁱⁱⁱ	2.847 (2)
Bi1–N1	2.485 (5)	S3–C3	1.663 (5)
Bi1–O1A	2.555 (7)	S3–Bi1 ⁱⁱ	2.751 (2)
Bi1–N3	2.617 (5)	O1A–C4A	1.45 (2)
Bi1–O1B	2.65 (2)	O1A–C7A	1.46 (2)
Bi1–S3 ⁱ	2.751 (2)	C4A–C5A	1.50 (2)
Bi1–S1 ⁱⁱ	2.808 (2)	C5A–C6A	1.50 (2)
Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	2.847 (2)	C6A–C7A	1.51 (1)
N1–C1	1.151 (7)	O1B–C4B	1.45 (2)
N2–C2	1.158 (7)	O1B–C7B	1.46 (2)
N3–C3	1.153 (7)	C4B–C5B	1.50 (2)
S1–C1	1.658 (6)	C5B–C6B	1.50 (2)
S1–Bi1 ⁱ	2.808 (2)	C6B–C7B	1.50 (2)
S2–C2	1.643 (5)		
N2–Bi1–N1	147.4 (2)	S3 ⁱ –Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	91.35 (4)
N2–Bi1–O1A	73.9 (5)	S1 ⁱⁱ –Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	164.43 (4)
N1–Bi1–O1A	127.7 (3)	C1–N1–Bi1	161.8 (4)
N2–Bi1–N3	139.3 (2)	C2–N2–Bi1	159.0 (4)
N1–Bi1–N3	73.2 (2)	C3–N3–Bi1	161.3 (4)

O1A–Bi1–N3	74.4 (6)	C1–S1–Bi1 ⁱ	101.6 (2)
N2–Bi1–O1B	73 (2)	C2–S2–Bi1 ⁱⁱⁱ	98.4 (2)
N1–Bi1–O1B	128.7 (9)	C3–S3–Bi1 ⁱⁱ	99.0 (2)
N3–Bi1–O1B	74 (2)	N1–C1–S1	178.0 (5)
N2–Bi1–S3 ⁱ	72.7 (2)	N2–C2–S2	177.8 (5)
N1–Bi1–S3 ⁱ	81.8 (2)	N3–C3–S3	179.0 (5)
O1A–Bi1–S3 ⁱ	146.5 (5)	C4A–O1A–C7A	105.2 (9)
N3–Bi1–S3 ⁱ	136.3 (2)	C4A–O1A–Bi1	126.7 (6)
O1B–Bi1–S3 ⁱ	146 (2)	C7A–O1A–Bi1	122.9 (6)
N2–Bi1–S1 ⁱⁱ	83.8 (2)	O1A–C4A–C5A	104.2 (8)
N1–Bi1–S1 ⁱⁱ	109.1 (2)	C6A–C5A–C4A	105.7 (6)
O1A–Bi1–S1 ⁱⁱ	104.5 (4)	C5A–C6A–C7A	105.4 (7)
N3–Bi1–S1 ⁱⁱ	80.3 (2)	O1A–C7A–C6A	105.3 (8)
O1B–Bi1–S1 ⁱⁱ	103 (2)	C4B–O1B–C7B	105 (2)
S3 ⁱ –Bi1–S1 ⁱⁱ	74.77 (4)	C4B–O1B–Bi1	136 (2)
N2–Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	85.4 (2)	C7B–O1B–Bi1	114 (2)
N1–Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	75.1 (2)	O1B–C4B–C5B	105 (2)
O1A–Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	83.1 (5)	C6B–C5B–C4B	106 (1)
N3–Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	115.1 (2)	C5B–C6B–C7B	105 (1)
O1B–Bi1–S2 ⁱⁱⁱ	84 (2)	O1B–C7B–C6B	105 (2)

Symmetrie Codes: (i) $-x+1, y+1/2, -z+3/2$; (ii) $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; (iii) $-x+1, -y+1, -z+1$.

Schema 39: Nummerierungsschema von [PPN]SCN (**12a**).

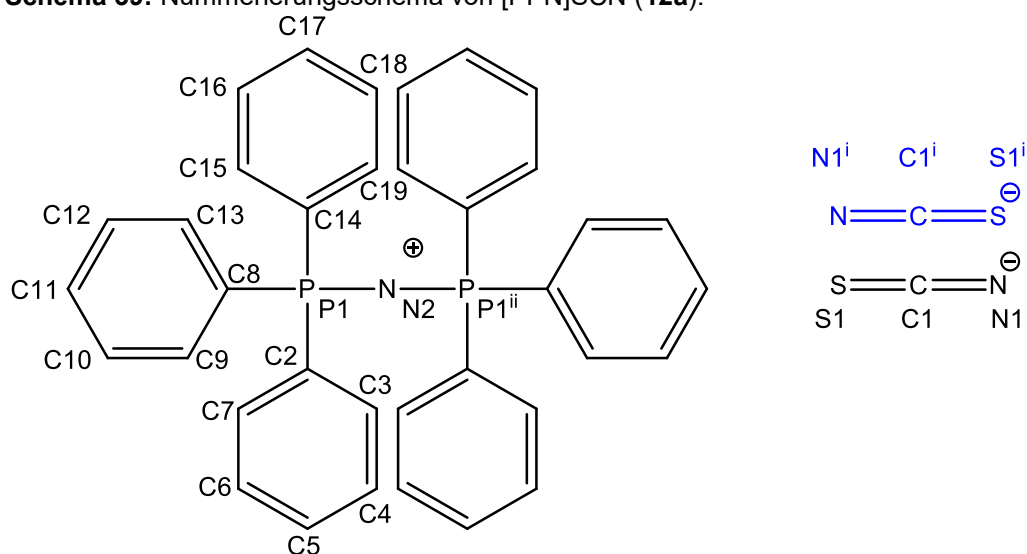


Tabelle 30: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [PPN]SCN (**12a**).

S1–N1 ⁱ	0.335 (7)	C3–C4	1.385 (2)
S1–C1 ⁱ	0.850 (4)	C4–C5	1.390 (2)
S1–C1	1.614 (4)	C5–C6	1.384 (2)
S1–S1 ⁱ	2.463 (4)	C6–C7	1.391 (2)
N1–S1 ⁱ	0.335 (7)	C8–C13	1.394 (2)
N1–C1	1.157 (6)	C8–C9	1.402 (2)
N1–C1 ⁱ	1.923 (9)	C9–C10	1.389 (2)
C1–C1 ⁱ	0.767 (7)	C10–C11	1.386 (2)
C1–S1 ⁱ	0.850 (4)	C11–C12	1.389 (2)
C1–N1 ⁱ	1.923 (9)	C12–C13	1.391 (2)
P1–N2	1.5765 (5)	C14–C15	1.398 (2)
P1–C14	1.794 (2)	C14–C19	1.398 (2)
P1–C2	1.795 (2)	C15–C16	1.389 (2)
P1–C8	1.800 (2)	C16–C17	1.387 (2)
N2–P1 ⁱⁱ	1.5765 (5)	C17–C18	1.391 (2)
C2–C7	1.393 (2)	C18–C19	1.393 (2)
C2–C3	1.400 (2)		
N1 ⁱ –S1–C1 ⁱ	152 (2)	P1–N2–P1 ⁱⁱ	144.0 (1)
N1 ⁱ –S1–C1	155 (2)	C7–C2–C3	119.8 (2)
C1 ⁱ –S1–C1	3.4 (3)	C7–C2–P1	122.45 (9)
N1 ⁱ –S1–S1 ⁱ	155 (2)	C3–C2–P1	117.57 (9)
C1 ⁱ –S1–S1 ⁱ	2.7 (3)	C4–C3–C2	112.0 (2)
C1–S1–S1 ⁱ	1.4 (2)	C3–C4–C5	120.0 (2)
S1 ⁱ –N1–C1	20 (2)	C6–C5–C4	120.2 (2)
S1 ⁱ –N1–C1 ⁱ	20 (2)	C5–C6–C7	120.2 (2)
C1–N1–C1 ⁱ	1.4 (2)	C6–C7–C2	119.8 (2)
C1 ⁱ –C1–S1 ⁱ	172.9 (7)	C13–C8–C9	119.6 (2)
C1 ⁱ –C1–N1	176.6 (6)	C13–C8–P1	119.86 (9)
S1 ⁱ –C1–N1	7.8 (6)	C9–C8–P1	120.45 (9)
C1 ⁱ –C1–S1	3.7 (4)	C10–C9–C8	119.7 (2)
S1 ⁱ –C1–S1	175.9 (4)	C11–C10–C9	120.5 (2)
N1–C1–S1	176.3 (6)	C10–C11–C12	119.9 (2)
C1 ⁱ –C1–N1 ⁱ	2.1 (3)	C11–C12–C13	120.1 (2)
S1 ⁱ –C1–N1 ⁱ	173.6 (5)	C12–C13–C8	120.1 (2)
N1–C1–N1 ⁱ	174.7 (9)	C15–C14–C19	120.1 (2)
S1–C1–N1 ⁱ	4.2 (3)	C15–C14–P1	118.4 (1)
N2–P1–C14	108.47 (6)	C19–C14–P1	121.4 (1)
N2–P1–C2	114.49 (6)	C16–C15–C14	119.7 (2)
C14–P1–C2	108.29 (6)	C17–C16–C15	120.3 (2)
N2–P1–C8	110.18 (5)	C16–C17–C18	120.3 (2)

C14–P1–C8	105.62 (5)	C17–C18–C19	119.9 (2)
C2–P1–C8	109.39 (5)	C18–C19–C14	119.7 (2)

Symmetrie Codes: (i) $-x+1, y, -z+3/2$; (ii) $-x+2, y, -z+3/2$.

Schema 40: Nummerierungsschema von [PPN]SCN·THF (**12b**).

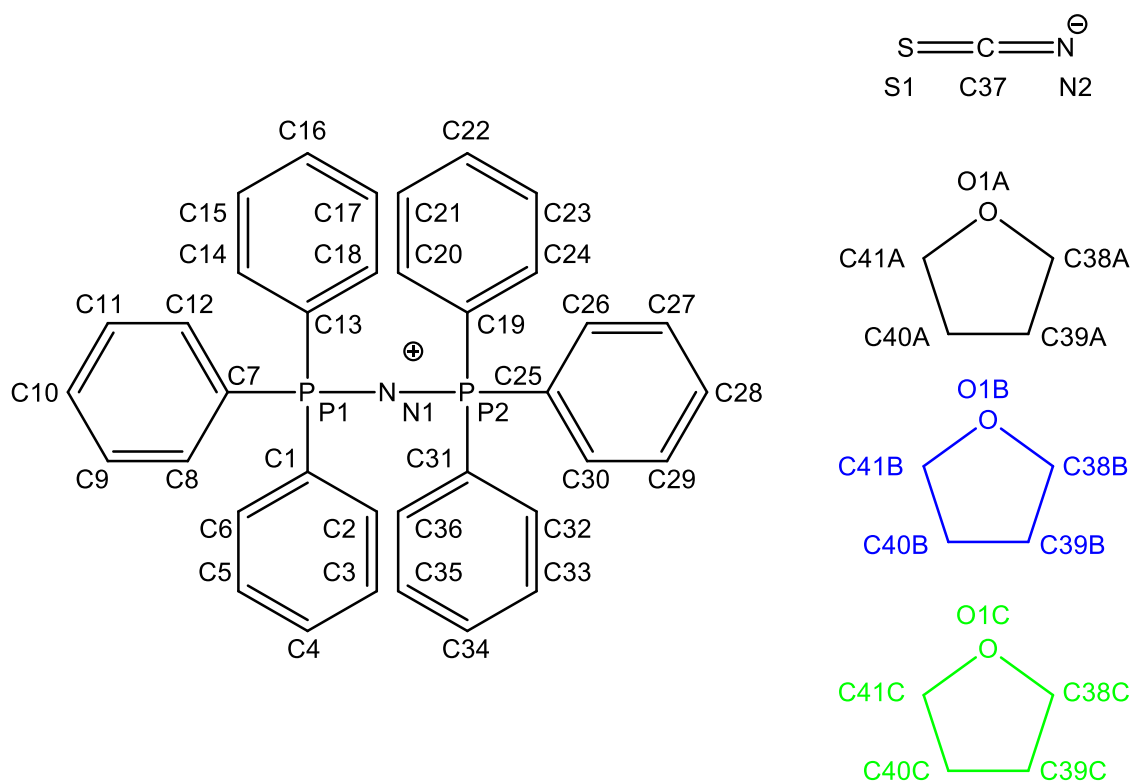


Tabelle 31: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [PPN]SCN·THF (**12b**).

O1A–C41A	1.384 (6)	C7–C12	1.388 (3)
O1A–C38A	1.548 (6)	C7–C8	1.399 (2)
C38A–C39A	1.497 (7)	C8–C9	1.382 (3)
C39A–C40A	1.503 (8)	C9–C10	1.385 (3)
C40A–C41A	1.468 (7)	C10–C11	1.381 (3)
O1B–C41B	1.406 (7)	C11–C12	1.395 (3)
O1B–C38B	1.576 (7)	C13–C18	1.396 (3)
C38B–C39B	1.484 (8)	C13–C14	1.399 (3)
C39B–C40B	1.485 (9)	C14–C15	1.390 (3)
C40B–C41B	1.458 (8)	C15–C16	1.382 (4)
O1C–C41C	1.384 (8)	C16–C17	1.379 (4)
O1C–C38C	1.571 (8)	C17–C18	1.393 (3)

C38C–C39C	1.488 (9)	C19–C20	1.397 (2)
C39C–C40C	1.491 (9)	C19–C24	1.400 (2)
C40C–C41C	1.451 (9)	C20–C21	1.392 (3)
S1–C37	1.642 (2)	C21–C22	1.389 (3)
N2–C37	1.151 (3)	C22–C23	1.390 (3)
P1–N1	1.583 (2)	C23–C24	1.385 (3)
P1–C7	1.797 (2)	C25–C26	1.388 (3)
P1–C13	1.797 (2)	C25–C30	1.395 (3)
P1–C1	1.803 (2)	C26–C27	1.390 (3)
P2–N1	1.583 (2)	C27–C28	1.383 (3)
P2–C19	1.794 (2)	C28–C29	1.381 (3)
P2–C31	1.794 (2)	C29–C30	1.390 (3)
P2–C25	1.804 (2)	C31–C32	1.389 (2)
C1–C6	1.396 (2)	C31–C36	1.399 (2)
C1–C2	1.397 (2)	C32–C33	1.389 (3)
C2–C3	1.387 (3)	C33–C34	1.381 (3)
C3–C4	1.386 (3)	C34–C35	1.390 (3)
C4–C5	1.386 (3)	C35–C36	1.383 (2)
C5–C6	1.394 (3)		
C41A–O1A–C38A	108.4 (5)	C8–C7–P1	120.2 (2)
C39A–C38A–O1A	104.1 (4)	C9–C8–C7	120.0 (2)
C38A–C39A–C40A	103.1 (5)	C8–C9–C10	120.0 (2)
C41A–C40A–C39A	105.2 (4)	C11–C10–C9	120.4 (2)
O1A–C41A–C40A	107.8 (5)	C10–C11–C12	120.1 (2)
C41B–O1B–C38B	105.9 (5)	C7–C12–C11	119.6 (2)
C39B–C38B–O1B	106.0 (5)	C18–C13–C14	119.4 (2)
C38B–C39B–C40B	104.7 (6)	C18–C13–P1	121.3 (2)
C41B–C40B–C39B	107.3 (5)	C14–C13–P1	118.9 (2)
O1B–C41B–C40B	109.3 (6)	C15–C14–C13	120.1 (2)
C41C–O1C–C38C	106.7 (6)	C16–C15–C14	119.9 (2)
C39C–C38C–O1C	103.6 (6)	C17–C16–C15	120.6 (2)
C38C–C39C–C40C	106.6 (7)	C16–C17–C18	120.0 (2)
C41C–C40C–C39C	106.1 (6)	C17–C18–C13	120.0 (2)
O1C–C41C–C40C	107.7 (7)	C20–C19–C24	120.4 (2)
N2–C37–S1	178.5 (2)	C20–C19–P2	119.6 (2)
N1–P1–C7	107.66 (8)	C24–C19–P2	120.0 (2)
N1–P1–C13	114.45 (8)	C21–C20–C19	119.4 (2)
C7–P1–C13	107.17 (8)	C22–C21–C20	120.1 (2)
N1–P1–C1	112.33 (8)	C21–C22–C23	120.4 (2)
C7–P1–C1	107.07 (8)	C24–C23–C22	120.3 (2)

C13–P1–C1	107.79 (8)	C23–C24–C19	119.5 (2)
N1–P2–C19	109.06 (8)	C26–C25–C30	119.5 (2)
N1–P2–C31	113.89 (8)	C26–C25–P2	122.1 (2)
C19–P2–C31	106.81 (8)	C30–C25–P2	118.5 (2)
N1–P2–C25	110.46 (8)	C25–C26–C27	119.9 (2)
C19–P2–C25	107.73 (8)	C28–C27–C26	120.4 (2)
C31–P2–C25	108.66 (8)	C29–C28–C27	120.2 (2)
P1–N1–P2	137.7 (2)	C28–C29–C30	119.7 (2)
C6–C1–C2	119.8 (2)	C29–C30–C25	120.4 (2)
C6–C1–P1	119.7 (2)	C32–C31–C36	119.6 (2)
C2–C1–P1	120.5 (2)	C32–C31–P2	122.7 (2)
C3–C2–C1	119.8 (2)	C36–C31–P2	117.5 (2)
C4–C3–C2	120.5 (2)	C31–C32–C33	119.8 (2)
C5–C4–C3	120.0 (2)	C34–C33–C32	120.4 (2)
C4–C5–C6	120.2 (2)	C33–C34–C35	120.2 (2)
C5–C6–C1	119.7 (2)	C36–C35–C34	119.7 (2)
C12–C7–C8	119.9 (2)	C35–C36–C31	120.3 (2)
C12–C7–P1	119.8 (2)		

Schema 41: Nummerierungsschema von [PPN][H(NCS)₂] (**13**).

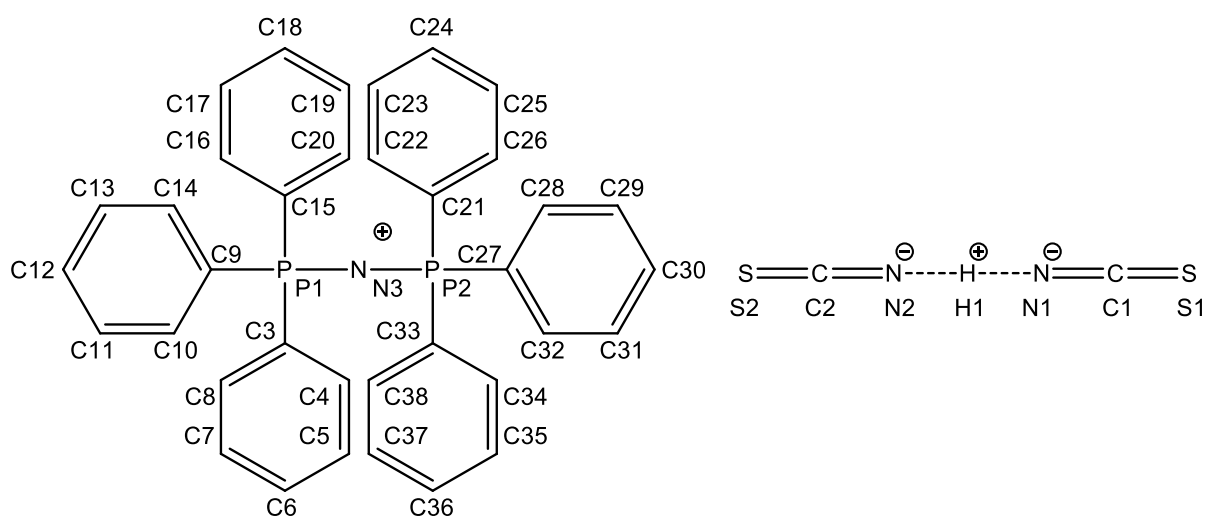


Tabelle 32: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [PPN][H(NCS)₂] (**13**).

S1–C1	1.615 (5)	C13–C14	1.377 (6)
S2–C2	1.606 (5)	C15–C16	1.393 (5)
N1–C1	1.155 (6)	C15–C20	1.396 (5)
N1–H1	1.33 (5)	C16–C17	1.388 (6)
N2–C2	1.155 (6)	C17–C18	1.376 (6)
N2–H1	1.21 (5)	C18–C19	1.386 (6)
P1–N3	1.585 (3)	C19–C20	1.382 (6)
P1–C3	1.794 (4)	C21–C26	1.396 (5)
P1–C9	1.796 (4)	C21–C22	1.400 (6)
P1–C15	1.798 (4)	C22–C23	1.380 (6)
P2–N3	1.579 (3)	C23–C24	1.388 (6)
P2–C21	1.795 (4)	C24–C25	1.373 (6)
P2–C33	1.798 (4)	C25–C26	1.395 (6)
P2–C27	1.804 (4)	C27–C28	1.391 (6)
C3–C8	1.392 (5)	C27–C32	1.393 (6)
C3–C4	1.399 (6)	C28–C29	1.386 (6)
C4–C5	1.376 (6)	C29–C30	1.382 (6)
C5–C6	1.375 (7)	C30–C31	1.368 (7)
C6–C7	1.376 (7)	C31–C32	1.395 (6)
C7–C8	1.383 (6)	C33–C38	1.388 (5)
C9–C10	1.392 (5)	C33–C34	1.400 (5)
C9–C14	1.397 (5)	C34–C35	1.386 (6)
C10–C11	1.388 (6)	C35–C36	1.397 (6)
C11–C12	1.384 (6)	C36–C37	1.386 (6)
C12–C13	1.384 (6)	C37–C38	1.394 (6)
C1–N1–H1	151 (2)	C16–C15–C20	119.3 (4)
C2–N2–H1	169 (2)	C16–C15–P1	119.6 (3)
N1–C1–S1	178.5 (4)	C20–C15–P1	120.9 (3)
N2–C2–S2	179.0 (5)	C17–C16–C15	119.9 (4)
N3–P1–C3	115.6 (2)	C18–C17–C16	120.4 (4)
N3–P1–C9	108.1 (2)	C17–C18–C19	120.1 (4)
C3–P1–C9	106.1 (2)	C20–C19–C18	120.1 (4)
N3–P1–C15	109.7 (2)	C19–C20–C15	120.2 (4)
C3–P1–C15	109.9 (2)	C26–C21–C22	119.8 (4)
C9–P1–C15	107.1 (2)	C26–C21–P2	121.5 (3)
N3–P2–C21	112.6 (2)	C22–C21–P2	118.5 (3)
N3–P2–C33	107.1 (2)	C23–C22–C21	120.0 (4)
C21–P2–C33	107.0 (2)	C22–C23–C24	120.1 (4)
N3–P2–C27	114.1 (2)	C25–C24–C23	120.2 (4)

C21–P2–C27	107.5 (2)	C24–C25–C26	120.8 (4)
C33–P2–C27	108.2 (2)	C25–C26–C21	119.1 (4)
P2–N3–P1	140.5 (2)	C28–C27–C32	119.9 (4)
C8–C3–C4	119.4 (4)	C28–C27–P2	119.7 (3)
C8–C3–P1	123.4 (3)	C32–C27–P2	120.0 (3)
C4–C3–P1	117.1 (3)	C29–C28–C27	120.0 (4)
C5–C4–C3	119.9 (4)	C30–29–C28	119.9 (4)
C6–C5–C4	120.1 (4)	C31–C30–C29	120.4 (4)
C5–C6–C7	120.7 (4)	C30–C31–C32	120.6 (5)
C6–C7–C8	120.0 (4)	C27–C32–C31	119.2 (4)
C7–C8–C3	119.9 (4)	C38–C33–C34	119.8 (4)
C10–C9–C14	119.7 (4)	C38–C33–P2	120.4 (3)
C10–C9–P1	118.3 (3)	C34–C33–P2	119.8 (3)
C14–C9–P1	121.9 (3)	C35–C34–C33	119.9 (4)
C11–C10–C9	120.0 (4)	C34–C35–C36	120.2 (4)
C12–C11–C10	119.9 (4)	C37–C36–C35	119.8 (4)
C11–C12–C13	120.0 (4)	C36–C37–C38	120.2 (4)
C14–C13–C12	120.8 (4)	C33–C38–C37	120.1 (4)
C13–C14–C9	119.5 (4)		

Schema 42: Nummerierungsschema des Anions von $[\text{PPN}]_2[\text{Sb}(\text{NCS})_5]$ (**14**).

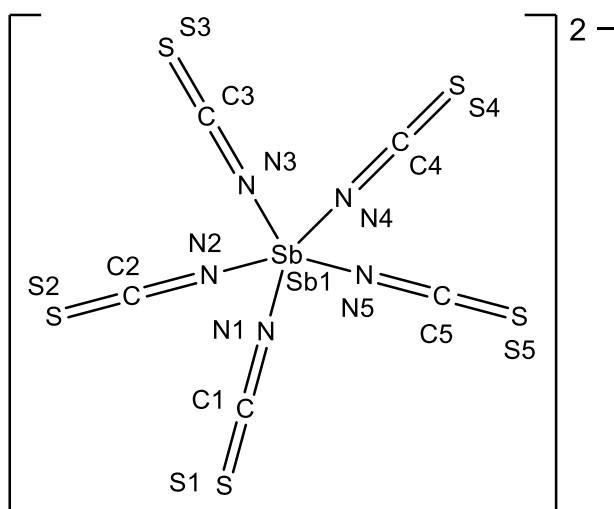


Tabelle 33: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [PPN]₂[Sb(NCS)₅] (**14**).

Sb1–N3	2.045 (3)	S4–C4	1.606 (4)
Sb1–N4	2.206 (3)	S5–C5	1.617 (4)
Sb1–N2	2.254 (4)	N1–C1	1.154 (5)
Sb1–N5	2.284 (3)	N2–C2	1.158 (5)
Sb1–N1	2.322 (4)	N3–C3	1.171 (4)
S1–C1	1.620 (4)	N4–C4	1.163 (5)
S2–C2	1.609 (4)	N5–C5	1.173 (5)
S3–C3	1.591 (4)		
N3–Sb1–N4	83.0 (2)	C1–N1–Sb1	149.9 (3)
N3–Sb1–N2	81.3 (2)	C2–N2–Sb1	169.1 (3)
N4–Sb1–N2	88.4 (2)	C3–N3–Sb1	161.2 (3)
N3–Sb1–N5	82.3 (2)	C4–N4–Sb1	140.1 (3)
N4–Sb1–N5	85.5 (2)	C5–N5–Sb1	149.8 (3)
N2–Sb1–N5	163.2 (2)	N1–C1–S1	178.9 (4)
N3–Sb1–N1	79.5 (2)	N2–C2–S2	177.5 (4)
N4–Sb1–N1	162.4 (2)	N3–C3–S3	178.5 (4)
N2–Sb1–N1	90.7 (2)	N4–C4–S4	177.4 (4)
N5–Sb1–N1	90.3 (2)	N5–C5–S5	178.2 (3)

Schema 43: Nummerierungsschema des Anions von [PPN]₂[Bi(NCS)₃(SCN)₂(THF)] (**15**).

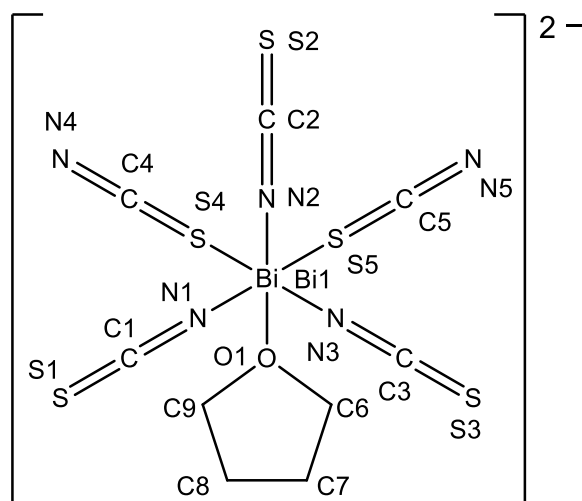


Tabelle 34: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) von [PPN]₂[Bi(NCS)₃(SCN)₂(THF)] (**15**).

Bi1–N2	2.282 (6)	N1–C1	1.157 (9)
Bi1–N3	2.361 (6)	N2–C2	1.036 (9)
Bi1–N1	2.449 (6)	N3–C3	1.160 (9)
Bi1–O1	2.648 (5)	N4–C4	1.16 (2)
Bi1–S4	2.739 (2)	N5–C5	1.17 (1)
Bi1–S5	2.836 (2)	O1–C9	1.418 (8)
S1–C1	1.617 (8)	O1–C6	1.435 (8)
S2–C2	1.647 (9)	C6–C7	1.523 (9)
S3–C3	1.618 (7)	C7–C8	1.557 (9)
S4–C4	1.64 (2)	C8–C9	1.51 (1)
S5–C5	1.648 (8)		
N2–Bi1–N3	85.1 (2)	C5–S5–Bi1	94.0 (2)
N2–Bi1–N1	84.3 (2)	C1–N1–Bi1	173.8 (5)
N3–Bi1–N1	169.3 (2)	C2–N2–Bi1	123.9 (5)
N2–Bi1–O1	160.5 (2)	C3–N3–Bi1	159.5 (5)
N3–Bi1–O1	78.5 (2)	N1–C1–S1	179.7 (8)
N1–Bi1–O1	111.6 (2)	N2–C2–S2	174.2 (7)
N2–Bi1–S4	90.4 (2)	N3–C3–S3	177.8 (6)
N3–Bi1–S4	89.3 (2)	N4–C4–S4	176.1 (8)
N1–Bi1–S4	89.2 (2)	N5–C5–S5	179.3 (7)
O1–Bi1–S4	79.1 (2)	C9–O1–C6	109.7 (5)
N2–Bi1–S5	88.3 (2)	C9–O1–Bi1	117.6 (4)
N3–Bi1–S5	89.2 (2)	C6–O1–Bi1	129.7 (4)
N1–Bi1–S5	92.1 (2)	O1–C6–C7	107.4 (5)
O1–Bi1–S5	101.8 (2)	C6–C7–C8	103.0 (6)
S4–Bi1–S5	178.1 (1)	C9–C8–C7	101.9 (5)
C4–S4–Bi1	102.4 (3)	O1–C9–C8	106.0 (6)

6 Literaturverzeichnis

- [1] F. Endres, S. Zein El Abedin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 8, 2101–2016.
- [2] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, 4, 73–80.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Imper. Sci. (St. Petersburg)* **1914**, 405–422.
- [4] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 3772–3789.
- [5] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, WILEY-VCH Verlag, Weinheim, **2003**.
- [6] N. V Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 123–150.
- [7] H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, *Appl. Catal. A Gen.* **2010**, 373, 1–56.
- [8] M. Maase, *Chem. Unserer Zeit* **2004**, 38, 434–435.
- [9] L. Birckenbach, K. Kellermann, *Chem. Ber.* **1925**, 2377–2386.
- [10] A. M. Goloub, H. Köhler, *Chemie Der Pseudohalogenide*, Deutscher Verlag Der Wissenschaften, Berlin, **1979**.
- [11] H. Brand, A. Schulz, A. Villinger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 22–35.
- [12] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 7276–7281.
- [13] A. F. Holleman, E. und N. Wiberg, *Lehrbuch Der Anorganischen Chemie*, Walter De Gruyter, Berlin, **2007**.
- [14] E. Gerdes, *Qualitative Anorganische Analyse: Ein Begleiter Für Theorie Und Praxis*, **2001**.
- [15] G. Wehrhane, H. Hübner, *Ann. Chem. Pham.* **1863**, 128, 254–256.
- [16] T. A. Bither, W. H. Knoth, R. V. Lindsey Jr., W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 4151–4153.
- [17] K. Emerson, D. Britton, *Acta Cryst.* **1964**, 17, 1134–1139.
- [18] H. Gall, J. Schüppen, *Chem. Ber.* **1930**, 63, 482–487.
- [19] E. Guenez, *Compt. Rend.* **1892**, 114, 1186–1189.
- [20] K. Emerson, D. Britton, *Acta Cryst.* **1963**, 16, 113–118.
- [21] P. Deokar, D. Leitz, T. H. Stein, M. Vasiliu, D. A. Dixon, K. O. Christe, R. Haiges, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 13251–13257.
- [22] A. Stoffers, Dissertation, Universität Rostock, **2017**.
- [23] J. George, V. L. Deringer, R. Dronskowski, *J. Phys. Chem. A* **2014**, 118, 3193–3200.
- [24] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1977**, 16, 704–705.
- [25] C. A. Wilkie, R. W. Parry, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1499–1502.
- [26] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1078–1085.

- [27] A. Schmidpeter, G. Burget, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1985**, 527, 17–32.
- [28] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, W. S. Sheldrick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1982**, 488, 7–26.
- [29] W. S. Sheldrick, A. Schmidpeter, F. Zwaschka, K. B. Dillon, A. W. G. Platt, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 413–418.
- [30] W. S. Sheldrick, F. Zwaschka, A. Schmidpeter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 935–936.
- [31] A. Schmidpeter, F. Zwaschka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1979**, 18, 411–412.
- [32] H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, 6, 363.
- [33] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1199–1204.
- [34] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1089–1090.
- [35] K. Bläsing, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Chem. Eur. J.* **2016**, 22, 4175–4188.
- [36] J. Bresien, S. Ellinger, J. Harloff, A. Schulz, K. Sievert, A. Stoffers, C. Täschler, A. Villinger, C. Zur Täschler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 4474–4477.
- [37] R. M. K. Deng, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1843–1847.
- [38] R. Ali, K. B. Dillon, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 2077–2081.
- [39] F. Renz, C. Zaba, L. Roßberg, S. Jung, M. Klein, G. Klingelhöfer, A. Wünsche, S. Reinhardt, M. Menzel, *Polyhedron* **2009**, 28, 2036–2038.
- [40] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2016**, 55, 12321–12328.
- [41] P. J. Chevrier, S. Brownstein, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1980**, 42, 1397–1405.
- [42] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 187–198.
- [43] M. K. Rastogi, *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* **1987**, 17, 525–537.
- [44] T. Allman, R. G. Goel, H. S. Prasad, *J. Organomet. Chem.* **1979**, 166, 365–371.
- [45] W. Buder, A. Schmidt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1975**, 415, 263–267.
- [46] Z. Xiaoqing, W. Weigang, L. Fengyi, G. Maofa, S. Zheng, W. Dianxun, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 416–421.
- [47] T. M. Klapötke, P. Geissler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 3365–3366.
- [48] R. Haiges, A. Vij, J. A. Boatz, S. Schneider, T. Schroer, M. Gerken, K. O. Christe, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 508–517.
- [49] A. Villinger, A. Schulz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8017–8020.

- [50] R. Haiges, M. Rahm, D. A. Dixon, E. B. Garner, K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 1127–1141.
- [51] K. Rosenstengel, A. Schulz, A. Villinger, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 6110–6126.
- [52] H. W. Roesky, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1967**, *6*, 637.
- [53] T. M. Klapötke, H. Nöth, T. Schütt, M. Warchhold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2108–2109.
- [54] R. Haiges, J. A. Boatz, A. Vij, V. Vij, M. Gerken, S. Schneider, T. Schroer, M. Yousufuddin, K. O. Christe, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6676–6680.
- [55] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 2902–2911.
- [56] L. Lössner, A. Kretzschmar, B. Peitzsch, F. Salomon, *J. Prakt. Chem.* **1873**, *7*, 474–480.
- [57] A. E. Dixon, *J. Chem. Soc. Trans.* **1902**, *81*, 168–171.
- [58] E. Fluck, F. L. Goldmann, K.-D. Rümpler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1965**, *338*, 52–57.
- [59] D. B. Sowerby, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *22*, 205–212.
- [60] G. Alonzo, M. Consiglio, F. Maggio, P. Agozzino, N. Bertazzi, *Inorg. Chim. Acta* **1989**, *165*, 7–8.
- [61] R. Saxena, S. Gupta, M. K. Rastogi, *Asian J. Chem.* **1997**, *9*, 10–16.
- [62] N. Bertazzi, G. Alonzo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1989**, *575*, 209–216.
- [63] G. Bender, *Chem. Ber.* **1887**, *20*, 723–726.
- [64] W. Bensch, F. A. Reifler, A. Reller, H. R. Oswald, *Z. Kristallog. - Cryst. Mater.* **1989**, *189*, 169–179.
- [65] G. Koch, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1987–1990.
- [66] K. B. Dillon, A. W. G. Platt, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1159–1164.
- [67] R. Kapoor, P. Wadhawan, P. Kapoor, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 1195–1199.
- [68] G. E. Forster, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *7*, 1173–1176.
- [69] G. Southerington, G. E. Forster, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 1995–2003.
- [70] G. E. Forster, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, *3*, 377–382.
- [71] G. E. Forster, G. Southerington, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 54–55.
- [72] N. Bertazzi, G. Alonzo, F. Saiano, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 2070–2074.
- [73] A. Crispini, R. J. Errington, G. A. Fisher, F. J. Funke, N. C. Norman, A. G. Orpen, S. E. Stratford, O. Struve, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1327–1335.

- [74] F. S. Ghareh Bagh, F. S. Mjalli, M. A. Hashim, M. K. O. Hadj-Kali, I. M. AlNashef, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 11488–11493.
- [75] W. Afzal, X. Liu, J. M. Prausnitz, *J. Chem. Eng. Data* **2014**, *59*, 954–960.
- [76] I. M. AlNashef, *Adv. Mater. Res.* **2011**, 233–235, 2760–2764.
- [77] Z. P. Rosol, N. J. German, S. M. Gross, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1453–1457.
- [78] C. S. Pomelli, C. Chiappe, A. Vidis, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 13014–13019.
- [79] C. Chiappe, M. Malvaldi, B. Melai, S. Fantini, U. Bardi, S. Caporali, *Green Chem.* **2010**, *12*, 77–80.
- [80] L.-Y. Hsu, C. E. Nordman, *Acta Cryst.* **1983**, *C39*, 690–694.
- [81] P. Pykkö, M. Atsumi, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [82] M. Loor, G. Bendt, U. Hagemann, C. Wölper, W. Assenmacher, S. Schulz, *Dalton Trans.* **2016**, *45*, 15326–15335.
- [83] U. Geiser, E. Wade, H. H. Wang, J. M. Williams, *Acta Cryst.* **1990**, *C46*, 1547–1549.
- [84] W. Clegg, R. J. Errington, G. A. Fisher, M. E. Green, D. C. R. Hockless, N. C. Norman, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2457–2459.
- [85] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2016**, *22*, 16012–16016.
- [86] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 5806–5812.
- [87] J. Goubeau, H. Haeberle, H. Ulmer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *311*, 110–116.
- [88] F. A. Miller, S. G. Frankiss, O. Sala, *Spectrochim. Acta* **1965**, *21*, 775–781.
- [89] A. Schulz, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 3649–3663.
- [90] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1977**, *A31*, 645–650.
- [91] F. Gloaguen, J. D. Lawrence, M. Schmidt, S. R. Wilson, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 12518–12527.
- [92] S. Nuzzo, B. Twamley, J. A. Platts, R. J. Baker, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 13296–13298.
- [93] S. Arlt, J. Harloff, A. Schulz, A. Stoffers, A. Villinger, *Chem. Eur. J.* **2017**, *23*, 12735–12738.
- [94] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domscke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewald, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum: Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [95] C. B. Fischer, S. Xu, H. Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779–5784.

- [96] G. M. Sheldrick, *SHELXS-2013: Program for the Solution of Crystal Structures*, University Of Göttingen, Germany, **2013**.
- [97] G. M. Sheldrick, *SHELXL-2013: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University Of Göttingen, Germany, **2013**.
- [98] G. M. Sheldrick, *SADABS Version 2*, University Of Göttingen, Germany, **2004**.